

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Daniel BENOIT

Licencié ès Sciences Physiques (mention Chimie)

Ingénieur E. N. S. C. M.

1^{re} THÈSE. — TRANSPORT EN PHASE VAPEUR PAR RÉACTION CHIMIQUE AVEC L'IODE
DU PHOSPHURE DE GALLIUM ET DU COMPOSÉ MIXTE $\text{GaP}_x \text{As}_{(1-x)}$
(Etude thermodynamique en tube ouvert)

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 8 janvier 1969 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. B. PISTOULET

Président

A. POTIER

} Assesseurs

G. TOURNE

M. RODOT

} Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0018

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Daniel BENOIT

Licencié ès Sciences Physiques (mention Chimie)

Ingénieur E. N. S. C. M.

1^{re} THÈSE. — TRANSPORT EN PHASE VAPEUR PAR RÉACTION CHIMIQUE AVEC L'IODE
DU PHOSPHURE DE GALLIUM ET DU COMPOSÉ MIXTE $\text{GaP}_x \text{As}_{(1-x)}$

(Etude thermodynamique en tube ouvert)

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 8 janvier 1969 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. B. PISTOULET

Président

A. POTIER

G. TOURNE

M. RODOT

} Assesseurs

Invité

FACULTE DES SCIENCES

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN A. CASADEVALL

ASSESSEURS : Ch. SAUVAGE

P. DUMONTET

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

R. JACQUES

J. SOULA

M. CASTERAS

G. DENIZOT

E. CARRIERE

J. GRANIER

E. TURRIERE

Ch. BOUHET

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. M. MOUSSERON

Chimie Organique

M. L. EMBERGER

Botanique

M. J. P. ROIG

Physique

M. P. CHATELAIN

Minéralogie et Cristallographie

Mlle O. TUZET

Zoologie

Mlle G. CAUQUIL

Chimie Organique

M. G. COUCHET

Mécanique Supérieure

M. J. SALVINIEN

Chimie-Physique

Mlle A. M. VERGNOUX

Physique

M. J. AVIAS

Géologie

M. P. VIELES

Chimie

M. RABINOVITCH

Physique (C.S.U.P.)

M. E. KAHANE

Chimie Biologique

M. J. J. MOREAU

Mécanique Rationnelle

M. B. CHARLES

Mathématiques pures

M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie(E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme	M.L. de POUCQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
M.	A. BONNET	Botanique
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M.	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	F. PROUST	Géologie
Melle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	N. ROBY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie Végétale

PROFESSEURS ASSOCIES :

M.	E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	A. MICALI	Mathématiques
M.	C. VAGO	Biologie Animale
M.	K. KOHLER	Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES :

M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M.	F. BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M.	C. PUISSEUR	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M.	L. THALER	Géologie
M.	J. LEGRAND	Physiologie Animale
M.	M. ROUZEYRE	Physique
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	Mathématiques (C.S.U. P.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M.	M. LEFRANC	Mathématiques
M.	A. STURER	Mathématiques
M.	C. BENZAKEN	Mathématiques
Melle	Ch. BARBANCE	Mathématiques (C.S.U. P.)

SECRETAIRE PRINCIPAL : E. SIAU

A MA FEMME,

A MA FILLE

A MES PARENTS

A Monsieur le Professeur A. POTIER

Hommages respectueux et reconnaissants

Le transport en tube ouvert du composé mixte $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ par l'iode en atmosphère d'hydrogène a été étudié par une équipe du Laboratoire des Acides Minéraux formée de D. BENOIT et J.P. OURADOU.

Le présent travail représente un élément de cet ensemble, le complément en est exposé dans la thèse de J.P. OURADOU.

A. POTIER

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Acides Minéraux, de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de Monsieur le Professeur A. POTIER.

Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici toute notre gratitude pour la sollicitude avec laquelle il a guidé nos recherches.

Nous présentons nos très vifs remerciements à Monsieur le Professeur B. PISTOULET qui nous a fait l'honneur de présider ce jury.

Monsieur M. RODOT, Directeur de Recherches au C.N.R.S., nous a fait l'honneur de se joindre à notre jury de thèse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur G. TOURNE a bien voulu accepter d'être membre du jury. Nous l'en remercions vivement.

Nous remercions la Délégation Générale de la Recherche Scientifique et Technique qui nous a donné les moyens matériels de réaliser ce travail.

Nos remerciements vont également à la Radiotechnique Coprim de Caen pour les contacts fructueux que nous avons eus avec ses spécialistes et son aide matérielle.

Nous ne saurions passer sous silence les conseils que nous ont apportés nos camarades du Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences.

Nous n'oublierons pas ce que nous devons au personnel technique, en particulier à Monsieur F. VIALA, pour la dextérité avec laquelle il a exécuté nos appareillages en silice.

Que nos camarades de Laboratoire soient également assurés de notre profonde sympathie.

TRANSPORT EN PHASE VAPEUR PAR REACTION CHIMIQUE AVEC L'IODE DU PHOSPHURE DE GALLIUM ET DU COMPOSE MIXTE $GaP_xAs_{(1-x)}$

- ETUDE THERMODYNAMIQUE EN TUBE OUVERT -

par Daniel BENOIT

(Laboratoire des Acides Minéraux, Associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, Montpellier)

GENERALITES SUR LES COMPOSES SEMI-CONDUCTEURS III-V

Les éléments du groupe III B de la classification périodique se combinent avec des éléments du groupe V B pour former des composés définis binaires à fusion congruente. La molécule de ces composés dits III-V, comprend un atome du groupe III pour un du groupe V. Ces deux atomes possèdent alors en commun huit électrons périphériques, soit quatre en moyenne par atome, comme les semiconducteurs du groupe IV, type germanium et silicium, d'où analogie possible de structures et de propriétés.

Effectivement en 1950 BLUM, MOKROVSKI et REGEL (1) d'une part et GORYUNOVA et OBUKHOV (2) d'autre part ont mis en évidence les propriétés semi-conductrices de InSb. Toutefois c'est WELKER (3) qui, en 1952, a été le premier à définir l'importance des composés III-V en tant que nouvelle famille de semi-conducteurs.

La plupart des composés III-V possèdent une structure cubique du type blende. Ce réseau cristallin diffère de celui du diamant (groupe IV), chaque atome du groupe III étant au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par quatre atomes du groupe V et inversement. Par suite, le cristal étant noncentrosymétrique les axes $\langle III \rangle$ sont des axes polaires, et le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ (Schoenflies T_d^2). Nous verrons dans ce travail l'influence de cet aspect structural sur l'épitaxie des composés III-V.

I - INTRODUCTION GENERALE

Parmi les différentes méthodes permettant de réaliser l'épithaxie des composés semi-conducteurs, germanium, silicium et composés III-V, le procédé de transport par réaction chimique en phase vapeur a été très largement utilisé.

La synthèse directe des composés III-V implique des températures élevées (1250°C pour GaAs) et quelquefois de fortes pressions (1500°C sous 30 atm pour GaP). Il en résulte une pollution du semi-conducteur par le tube réactionnel, la silice vitreuse utilisée présentant des impuretés qui diffusent facilement à ces températures.

Par contre l'épithaxie par transport en phase vapeur mettant en jeu des températures beaucoup plus faibles (600 à 900°C) permet de limiter considérablement les perturbations dues à la silice vitreuse. Ainsi des couches minces de qualité supérieure aux cristaux homogènes préparés par les techniques classiques de métallurgie peuvent être obtenues.

1 - Réactions de transport en phase vapeur

1 a/ Généralités

Ce procédé d'épithaxie a été principalement appliqué à la préparation de couches minces de germanium, de silicium, et d'arséniure de gallium. Actuellement de nombreuses recherches ont pour but la mise au point du transport des solutions solides $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$, produits très recherchés dans l'élaboration des dispositifs électroluminescents dans le visible. De très nombreuses méthodes ont été citées.

Jusqu'à ces dernières années ces réactions se faisaient en tube scellé et l'iode était généralement l'agent de transport (4, 5, 6, 7). Certains auteurs ont également utilisé soit la vapeur d'eau (8, 9), soit l'acide chlorhydrique (10). La qualité des couches obtenues étant semblable à celle des cristaux de synthèse, les chercheurs ont rapidement adopté une nouvelle technique, en tube ouvert, cette fois.

Un premier procédé consistait à déposer le phosphore ou l'arséniure de gallium à l'aide de différents agents : halogènes (5, 11), halogénures (12), acides halogénés (12, 13, 14, 15, 16) et vapeur d'eau (17).

Une amélioration sensible des propriétés des couches épithaxiées est apparue avec les réactions de synthèses. Ce nouveau procédé permet de synthétiser le composé III-V à partir de ses éléments et de le transporter ensuite. De multiples systèmes ont été envisagés, GOLDSMITH (18), RUBINSTEIN et MEYER (19) et EFFER (20) utilisent le trichlorure de gallium GaCl_3 avec des sources d'arsenic et de gallium. Inversement d'autres auteurs ont réalisé la synthèse à partir du trichlorure d'arsenic AsCl_3 et du gallium (15, 20). Depuis MEHAL et CRONIN (21) ont préparé différents composés III-V binaires

ou ternaires par une méthode semblable, de même TIETJEN (22) a réalisé une préparation du composé mixte $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ à partir de l'arsine AsH_3 et de la phosphine PH_3 .

1 b/ But de ce travail

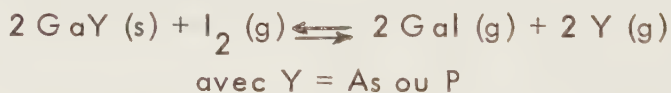
Notre but était d'étudier la thermodynamique, en tube ouvert, des réactions de transport en phase vapeur des composés semi-conducteurs III-V, et plus spécialement de $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$. Il était donc nécessaire d'avoir une connaissance précise des données thermochimiques de toutes les espèces chimiques susceptibles d'intervenir dans ces réactions. Pour cette raison nous avons d'abord étudié les systèmes $\text{GaAs-I}_2\text{-H}_2$ et $\text{GaP-I}_2\text{-H}_2$, FERGUSSON et GABOR (5) ayant développé un modèle thermodynamique de l'équilibre en phase gazeuse dans le système $\text{GaAs-I}_2\text{-H}_2$.

A partir des résultats ainsi obtenus nous avons prévu les conditions de l'équilibre en phase vapeur au dessus de la solution solide $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ et la composition de celle-ci en fonction de différents paramètres tels que températures, débits, concentration en iode dans le gaz porteur.

Evidemment un appareillage a du être mis au point pour l'étude expérimentale de chaque système envisagé.

1 c/ Principe de la réaction de transport en phase vapeur dans le système composé III-V - I_2 - H_2

Considérons la réaction solide-gaz



se produisant simultanément dans deux domaines de température T_1 et T_2 . A la source située à la température la plus élevée T_1 , la réaction se déplace, jusqu'à équilibre, dans le sens suivant :



Les produits gazeux GaI et Y sont transportés par l'hydrogène vers la zone de dépôt, à la température inférieure T_2 où le sens de déplacement de la réaction est inversé jusqu'à un nouvel équilibre régit par T_2 .

Le gradient d'enthalpie libre entre les deux températures T_1 et T_2 , dans le système considéré, justifie le transport du semi-conducteur GaY entre les deux domaines.

II - APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

1 - Appareillage

La figure 1 schématise l'ensemble du montage réalisé.

Il comprend six parties différentes :

- Un four à trois zones D.
- Un ensemble de régulation F
- Un purificateur à hydrogène A.
- Un bain thermostaté C permettant d'obtenir une concentration constante en iode dans l'hydrogène.
- Un tube réactionnel E en silice.
- Un circuit de mesure et d'enregistrement des températures G.

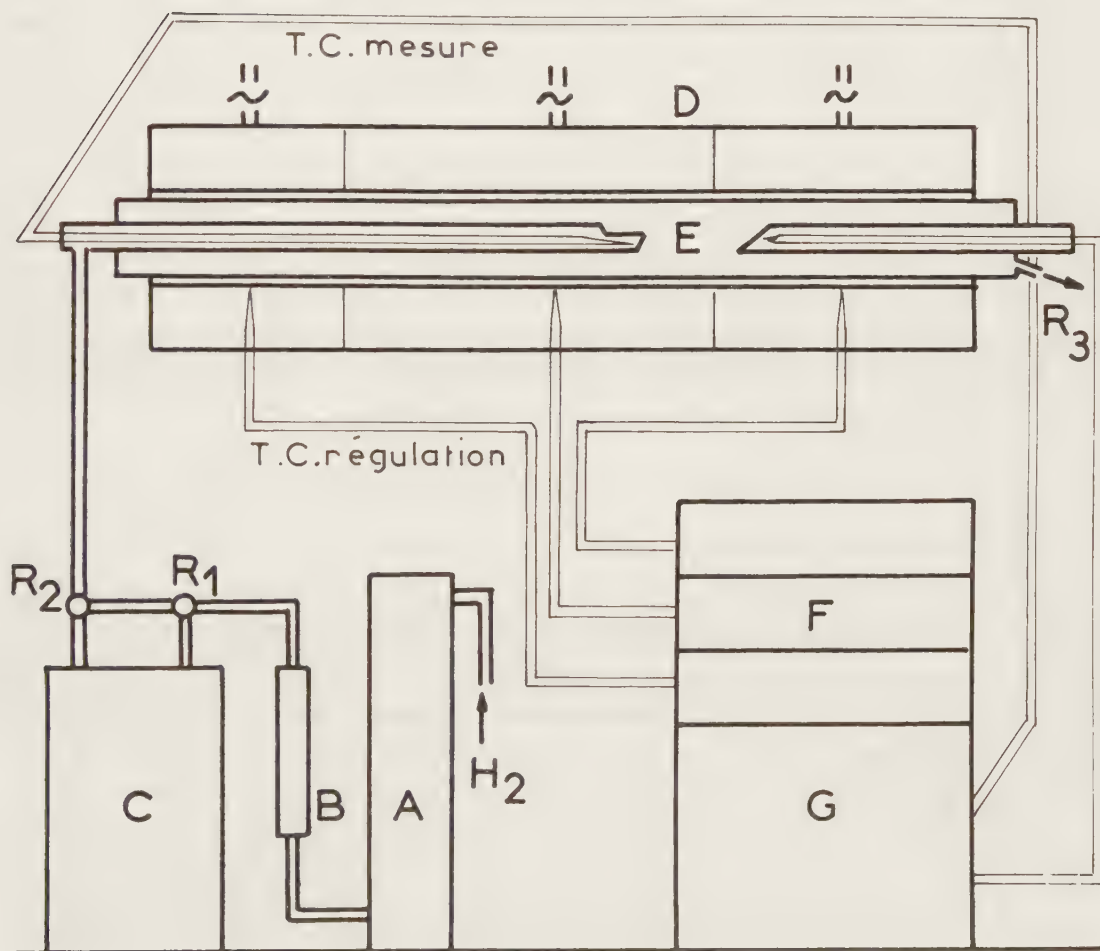


Fig. 1

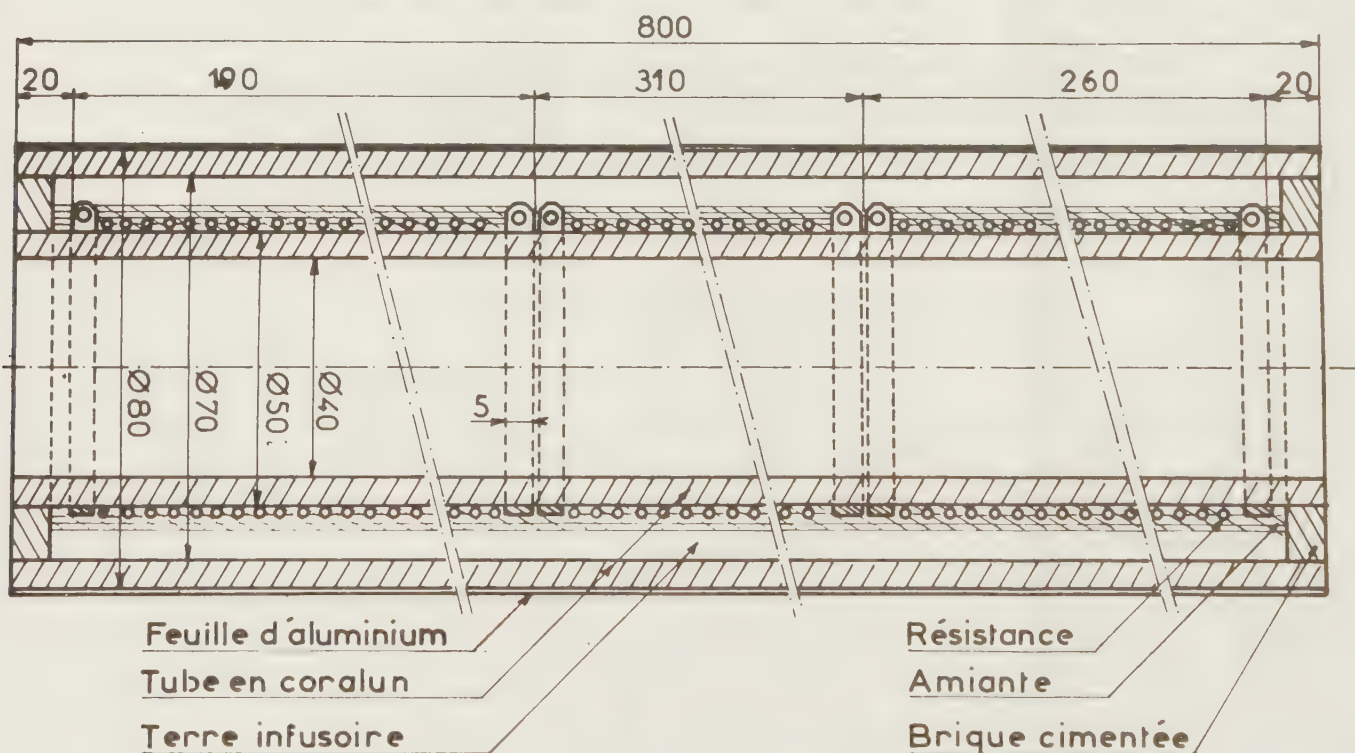
1 a/ Four et régulation des températures

Le four indispensable à ce travail devait comporter des enroulements robustes pouvant supporter des échauffements et des refroidissements rapides et fréquents et permettre d'atteindre des températures de 900 à 1000°C. Son isolement thermique devait être modéré pour que les mises en température puissent être assez rapides.

D'autre part ce four devait obligatoirement donner deux paliers de température afin de réaliser la réaction de transport. L'établissement de l'équilibre chimique à chacune des températures impliquait l'existence de paliers suffisamment étendus.

- Réalisation du four -

Plusieurs fours présentant deux ou trois zones de chauffe ont été construits au laboratoire. Dans un but de simplification nous n'en décrivons ici qu'un seul. (figure 2)



Coupe du four

Fig.2

Le corps de chauffe est un tube cylindrique en coralun de 80 cm de long, de 5 cm de diamètre extérieur et de 5 mm d'épaisseur. La résistance électrique utilisée est un fil de Kanthal Al de 1 mm de diamètre, de 1,82 ohm par mètre et ayant une température maximum d'utilisation de 1350°C en régime permanent. Cette résistance est bobinée directement sur le corps de chauffe de façon à obtenir trois enroulements successifs indépendants. Chaque spire est isolée de la précédente par une épaisseur de fil d'amiante de 1 mm de diamètre. Au milieu de chaque enroulement, en vue de faciliter l'obtention d'un palier de température plus étendu, l'espacement des spires de Kanthal est plus important, deux et même trois épaisseurs de fil d'amiante ; cette opération est la plus délicate car une mauvaise répartition de l'élément chauffant entraîne l'apparition soit d'un point froid (espacement trop fort), soit d'une disparition du palier (enroulement régulier). La fixation du fil électrique aux extrémités de chaque enroulement s'effectue grâce à un collier de serrage en acier inoxydable, la largeur de celui-ci doit être minimum pour éviter un accident dans le profil thermique. Le bobinage réalisé est recouvert d'une enveloppe d'amiante destinée à éviter le déplacement des spires par dilatation lors du chauffage.

L'ensemble ainsi obtenu est logé dans un tube en coralun également de 80 cm de long, de 8 cm de diamètre extérieur et de 5 mm d'épaisseur, il est alors centré aux extrémités par deux manchons en brique réfractaire. L'espace libre de faible volume compris entre les deux tubes coaxiaux est rempli soigneusement de terre d'infusoire. Enfin l'extérieur du grand tube est recouvert d'une feuille d'aluminium poli de 1 mm d'épaisseur.

- Alimentation et régulation du four -

Chaque zone de chauffe du four est alimentée et régulée indépendamment.

L'alimentation sous tension variable est réalisée par l'intermédiaire de rototransformateurs Ferrix CO.25.5 supportant une intensité maximum de 6,5 A en régime temporaire.

La régulation est assurée par des unités de Pyrectron à action modulée type P2C4. Ces appareils sont équipés d'un système à action proportionnelle par dosage automatique de la puissance, le relais provoque des interruptions de chauffe avant que la température de régulation ne soit atteinte. Ces coupures sont d'autant plus longues que l'on s'approche davantage de la température à maintenir constante, diminuant ainsi progressivement l'énergie fournie. On obtient alors une courbe de température rectiligne en évitant les oscillations de température de part et d'autre du point de stabilisation. Les thermocouples de régulation en alumelchromel sont placés au milieu de chaque zone de chauffe contre la paroi intérieure du four et protégés par des gaines en céramique. Ils sont branchés aux Pyrectrons par un fil de compensation.

- Caractéristiques et performances -

Les caractéristiques des trois zones du four sont données dans le tableau ci-dessous :

Zones	L	R	T
Préchauffage des gaz	18	20	750
Source chaude	29	28	1100
Dépôt	23	21	1000

L = Longueur de l'enroulement en cm.

R = Résistance de l'enroulement en ohms.

T = Température maximum en °C.

Grâce à sa très faible inertie ce four atteint son régime de régulation en 45 minutes pour des températures de l'ordre de 900°C, le refroidissement correspondant demande environ trois heures.

Les régulateurs Pyrectron maintiennent ces températures constantes à $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Avant sa mise en service le four est testé sous plusieurs régimes de marche, des profils thermiques sont enregistrés pour déterminer exactement les positions et l'étendue des paliers. Cet étalonnage s'effectue au moyen d'un thermocouple mobile qui est déplacé régulièrement par un micromoteur dans l'axe du corps de chauffe, la température est enregistrée en fonction du temps sur un potentiomètre automatique enregistreur à 12 voies PHILIPS PR 3210 A/00.

Nous avons constaté que si la différence de température entre les deux paliers recherchés :

- est trop forte le palier inférieur disparaît pratiquement .
- est trop faible il y a apparition d'un point froid

à la jonction de deux zones.

Deux paliers particulièrement satisfaisants et seulement distants de 6 à 8 cm sont obtenus pour une différence de température variant de 60 à 110°C (figure 3).

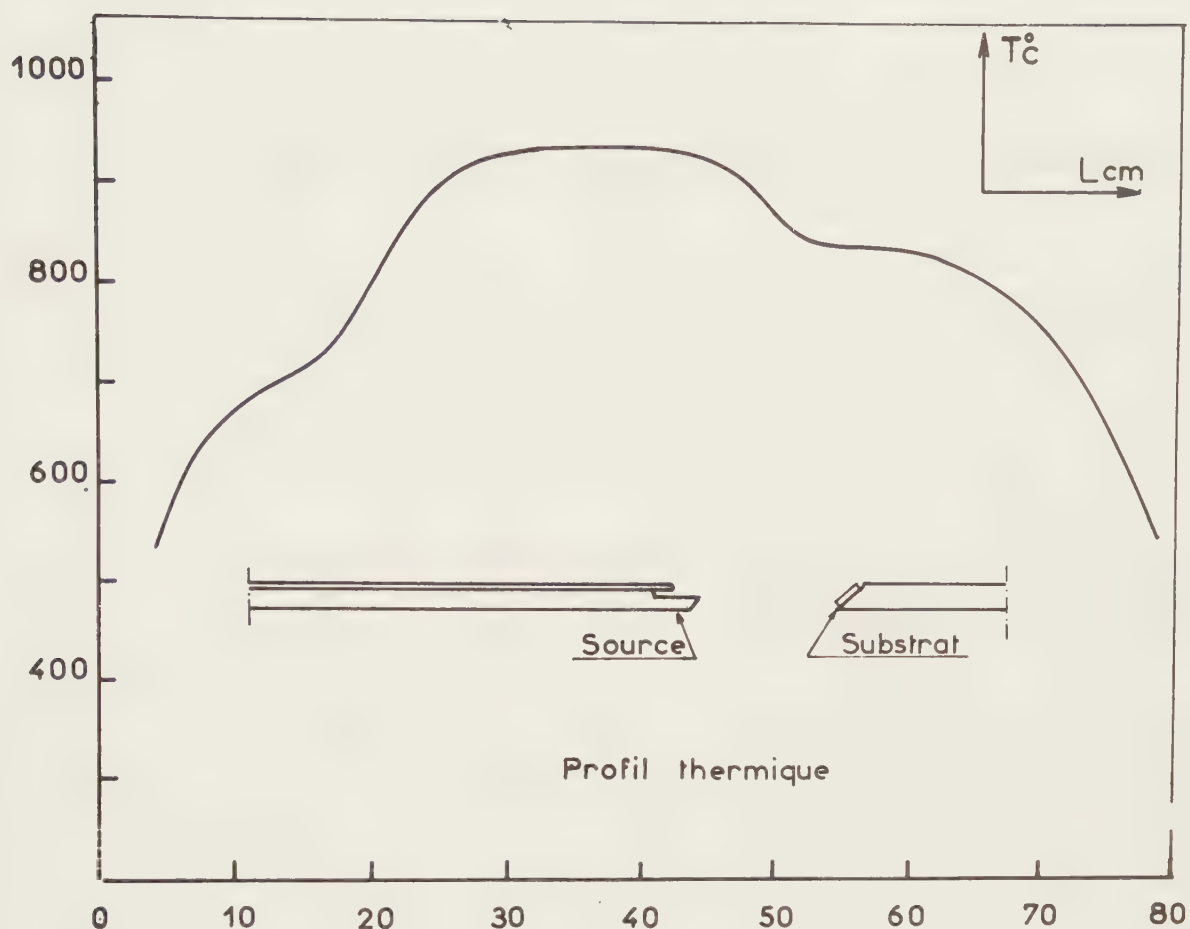


Fig.3

1 b/ Le circuit gazeux

Dans les systèmes étudiés l'iode est l'agent de transport des composés III-V et l'hydrogène le gaz vecteur.

- Purification de l'hydrogène -

Les traces d'eau et d'oxygène contenues dans l'hydrogène en bouteilles sont éliminées pour éviter toute oxydation possible des réactifs. Un purificateur à alliage palladium-argent, fourni par Johnson-Matthey, permet d'obtenir un hydrogène ultra pur (moins de 1 ppm d'impuretés). A la sortie du purificateur un robinet à pointe, précédant un débitmètre B, permet de stabiliser le flux gazeux et d'effectuer ainsi une bonne lecture des débits.

- Générateur à iode -

Il permet d'obtenir une atmosphère $H_2 - I_2$ de composition constante par saturation en vapeur d'iode du courant d'hydrogène purifié.

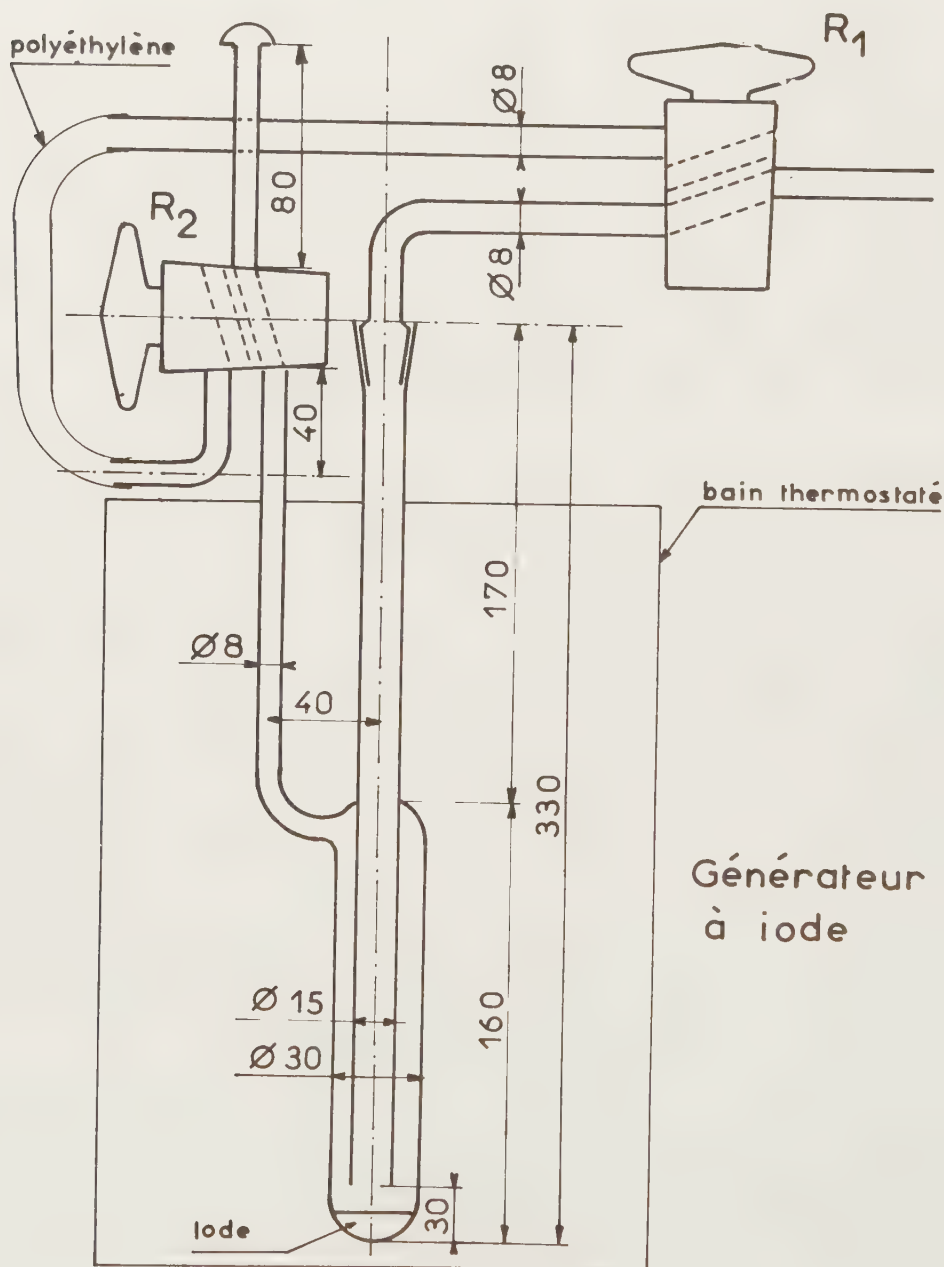


Fig.4

Dans ce générateur (figure 4), placé dans un bain thermostaté, l'hydrogène circule sur de l'iode cristallisé et entraîne sa vapeur.

Soit p_{I_2} la tension de vapeur de l'iode à la température T en °K du bain thermostaté calculé à l'aide de l'équation suivante d'après (23)

$$\log p_{I_2} \text{ mm} = -3410,71/T - 0,3523 \log T - 1,301 \cdot 10^{-3} T + 12,1891$$

Soit p la pression atmosphérique et p_{H_2} la pression partielle de l'hydrogène. La composition x , du mélange gazeux formé à cette température est

$$x = \frac{p_{I_2}}{p_{H_2}} = \frac{p_{I_2}}{p - p_{I_2}}$$

Un système de "by pass" est réalisé à l'aide des robinets à trois voies R_1 et R_2 . Ainsi on peut isoler le générateur à iode du circuit d'hydrogène. Cette opération est nécessaire pendant les périodes de mise en température et de refroidissement du four.

A la sortie du générateur, afin d'éviter une cristallisation de l'iode sur les parois froides des tubulures en verre Pyrex, celles-ci sont maintenues à une température légèrement supérieure à celle du bain thermostaté à l'aide d'un ruban chauffant. Les tuyauteries d'amenée du courant d'hydrogène pur au générateur à iode, et d'évacuation à la sortie du tube réactionnel sont en polyéthylène. Par contre, entre le générateur et le tube réactionnel le mélange gazeux H_2-I_2 circule dans les conduits en verre Pyrex.

1 c/ Tubes réactionnels et contrôle des températures

L'appareillage est en silice. Le contrôle des températures exactes de la source et du substrat, la conception d'un support mobile pour la plaquette monocristalline et l'étanchéité de l'enceinte de réaction, le tout compatible avec une grande facilité de montage et de démontage de l'ensemble, sont les principales difficultés de réalisation que nous avons rencontrées.

Nous avons étudié le transport de l'arséniure et du phosphure de gallium dans un tube simple, conçu pour une seule source, par contre l'épitéaxie du composé mixte $GaP_{(1-x)}As_x$ a entraîné la mise au point d'un tube en Y, plus élaboré, à deux sources indépendantes.

- Tube simple -

Il comprend trois éléments en silice dont le montage est représenté sur le schéma (figure 5 a). Un tube principal, B, délimitant l'enceinte réactionnelle est placé à l'intérieur du four. A chaque extrémité, une flasque d'étanchéité en bronze, D et E, maintient d'un côté, le tube source A et de l'autre le porte-substrat C, dans l'axe du tube principal.

Les flasques se composent de trois bagues démontables et assurent l'étanchéité par écrasement de joints toriques "Viton".

Le mélange gazeux iode-hydrogène est amené au dessus du produit polycristallin, à l'intérieur du tube source, dont une extrémité est aménagée en forme de nacelle (figure 5 b). Pour faciliter le démontage, le raccordement du tube source au générateur à iode est assuré par un rodage sphérique. Une gaine en silice, de faible diamètre est soudée dans le tube source et permet de positionner le thermocouple de contrôle juste au dessus de la source et de connaître ainsi sa température exacte.

La pastille monocristalline, inclinée à 45° par rapport à l'axe des tubes, est placée sur le porte-substrat mobile (figure 5 c) le long de l'axe précité. Un second thermocouple de contrôle est introduit dans le tube support et donne la température de dépôt.

L'évacuation des gaz résiduels s'effectue par un trou percé dans la flasque E.

- Tube en Y -

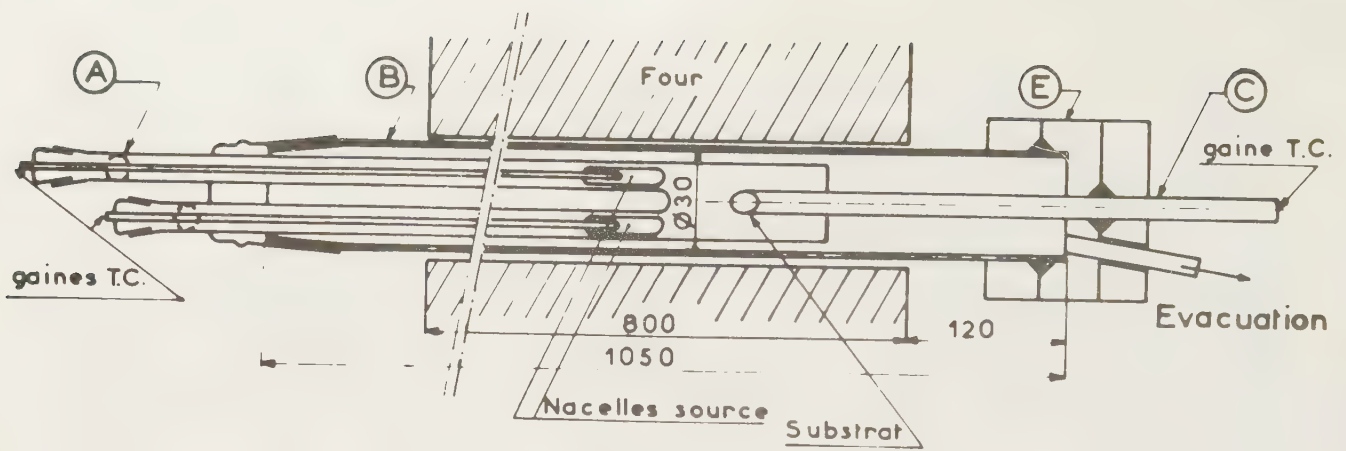
Le transport du composé mixte $\text{GaP}^x\text{As}^{(1-x)}$, effectué à partir de deux sources indépendantes, a nécessité l'introduction dans l'appareillage d'un générateur à iode et d'un circuit d'amenée d'hydrogène supplémentaires.

La figure 6 a représente le montage des divers éléments en silice constituant le tube en Y.

L'ensemble source A (figure 6 b), introduit à l'intérieur du tube principal B, s'adapte sur celui-ci à l'aide d'un jeu de rodages. Il se compose de deux tubes parallèles, de même section intérieure, ayant leurs axes dans le plan horizontal et soudés côte à côte sur une chambre réactionnelle.

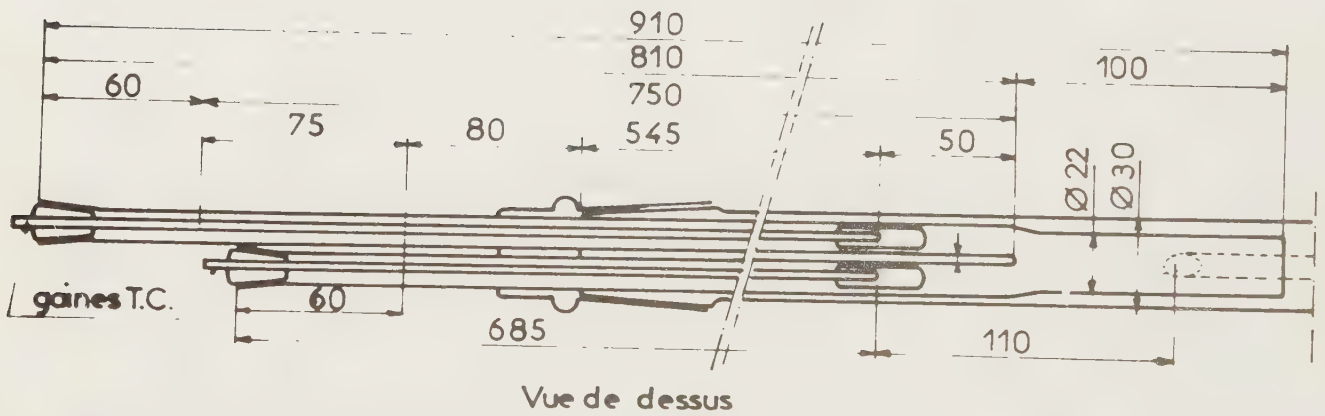
Les nacelles contenant chacune des sources coulissent dans ces tubes et sont mises en place à l'aide des gaines des thermocouples de contrôle. Le centrage de ces gaines s'effectue par deux jeux de rodages ; ce système permet de loger les thermocouples exactement au dessus des nacelles.

Comme pour le tube simple les raccordements des tubes sources aux générateurs à iode se font par rodages sphériques. Le porte-substrat et sa flasque E sont identiques à ceux qui ont été décrits précédemment pour le tube simple.

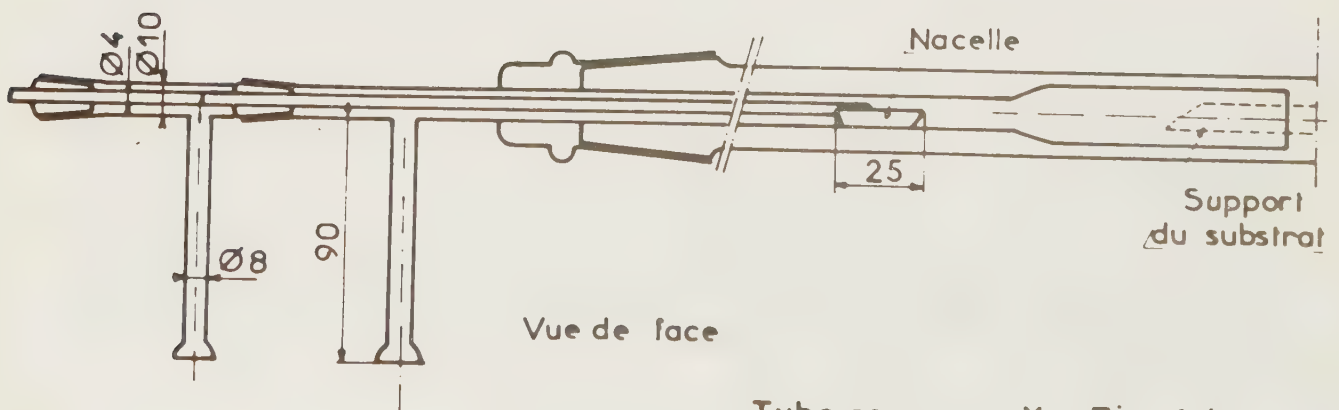


Assemblage du tube en Y Vue de dessus

Fig. 6 a



Vue de dessus



Vue de face

Tube source en Y Fig. 6 b

Tube en Y

Fig. 6

1 d/ Mesure des températures

Les thermocouples employés pour le contrôle des températures des sources et du substrat sont en alumel-chromel. La compensation s'effectue par des soudures froides placées et isolées dans un vase de Dewar à 0°C (glace fondante d'eau distillée agitée).

L'enregistrement de ces températures est réalisé sur un potentiomètre automatique enregistreur à 12 voies PHILIPS PR 3210 A/00. Les parasites provenant des courants induits dans les thermocouples par les établissements et les coupures du courant électrique dans le solénoïde que constitue le four, sont éliminés par des condensateurs montés en dérivation entre la terre et le circuit de mesure.

2 - Les produits utilisés

2 a/ Les sources

Nous disposons d'arséniure de gallium et de phosphure de gallium polycristallin, synthétisés au Laboratoire par P. NOUGARET ou fournis par la Radiotechnique Coprim de Caen.

Afin de réaliser une surface de contact solide-gaz maximum, les sources étaient divisées en petits blocs de quelques millimètres-cube ou en grains obtenus par broyage et tamisage entre deux mailles de 40 et 80 meshes.

2 b/ Les substrats

Nous avons épitaxié les composés III-V étudiés, sur de l'arséniure de gallium se présentant sous forme de plaquettes monocristallines semi-isolantes polies et orientées (100), fournies par R.T.C. ou sous forme de substrats découpés dans un barreau monocristallin orienté (111) acheté à Wacker Chemie. La qualité de l'état de surface de ces substrats a une très grande importance sur le résultat de l'épitaxie ; ils doivent être parfaitement polis et propres (24, 10).

Les plaquettes monocristallines sont usées mécaniquement sur abrasif jusqu'à une épaisseur de 250 microns environ, pour faire disparaître les stries dues au tronçonnage, rincées abondamment à l'eau distillée, puis traitées à l'alumine 24 heures sur vibropolisseuse jusqu'à obtention d'un poli spéculaire.

Un décapage chimique est ensuite nécessaire pour éliminer la couche de très faible épaisseur endommagée par le polissage mécanique et pour avoir une surface parfaitement lisse. Les décapants généralement employés sont des agents oxydants qui cassent les liaisons des composés III-V. Nous avons utilisé essentiellement le mélange polissant $3 \text{ HNO}_3 - 1 \text{ HF}$ indiqué par J.L. RICHARDS (25). Ce mélange présente en outre un grand intérêt car il permet de différencier les faces (111) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) d'un cristal de GaAs orienté (111),

la face (III) réagissant plus énergiquement. En effet, le cristal d'arséniure de gallium étant non centrosymétrique contient un axe polaire, et par suite la configuration des liaisons des atomes de surface et leur réactivité sont différentes suivant la direction d'examen des divers plans cristallographiques.

Tous nos dépôts épitaxiés ont été effectués sur la face A (III) du substrat, la croissance étant plus rapide que sur la face B (III) d'après MAG OMEDOV et SHEFTAL (26) et EWING et GREENE (16). Toutefois signalons que ce résultat n'est pas confirmé, MOEST et SHUPP (10) ne trouvant aucune différence dans les vitesses de croissance sur les deux faces.

3 - Processus expérimental

3 a/ Préparation du tube réactionnel

Avant toute expérience les tubes réactionnels doivent être d'une propreté parfaite. Ils sont nettoyés à l'aide du mélange sulfochromique bouillant, lavés à l'eau courante puis soigneusement rincés à l'eau distillée. Le séchage s'effectue sous vide, par chauffage au chalumeau.

3 b/ Montage

Les produits source polycristallins, préalablement broyés et perés sont introduits dans le tube réactionnel, celui-ci est ensuite placé dans le four.

L'échantillon monocristallin, parfaitement poli, placé sur son support, est ajusté dans le tube principal au moyen de la flasque E. Ensuite le ou les générateurs à iode sont raccordés à l'enceinte réactionnelle et le robinet chauffant est mis en place sur les tubes d'amenée de l'iode. Enfin les thermocouples de contrôle sont enfilés dans leur gaine.

3 c/ Technique opératoire

La manipulation comprend trois étapes principales :

- Purge et mise en chauffe du four. Pendant une vingtaine de minutes, le générateur à iode est purgé à froid par de l'hydrogène purifié, et est ensuite court-circuité à l'aide du "by pass". Le four et le bain thermostaté sont alors portés à leur température de travail ; pendant cette opération qui demande environ une heure, un courant d'hydrogène circule dans le tube réactionnel afin d'éviter toute oxydation des produits.
- Réaction de transport : Les températures exigées étant obtenues, les débits d'hydrogène sont ajustés à l'aide des robinets à pointeau et le générateur à iode est introduit dans le circuit. Le mélange iode-hydrogène passe dans le tube réactionnel pendant un temps limité (deux heures en général).
- Refroidissement du four : En fin d'opération, le générateur à iode est à nouveau court circuité et le four se refroidit sous courant d'hydrogène jusqu'à 400°C. A cette température, l'enceinte réactionnelle est isolée sous atmosphère d'hydrogène, par fermeture des robinets d'entrée R1 et R2 et du robinet d'évacuation des gaz R3 (figure 1).

III - THERMODYNAMIQUE DU TRANSPORT EN PHASE

VAPEUR DU PHOSPHURE DE GALLIUM DANS LE SYSTEME $\text{GaP} / \text{H}_2 / \text{I}_2$

1 - Introduction

En principe le phosphure de gallium, GaP, peut être cristallisé à partir du liquide stoechiométrique ou d'une solution contenant du gallium en excès en utilisant toutes les méthodes classiques, fusion de zone, méthode de Bridgman, qui sont employées pour la croissance de cristaux de germanium, de silicium et de composés III-V à bas point de fusion. En pratique il a été démontré que ces procédés de préparation de GaP sont techniquement difficiles à réaliser, le liquide stoechiométrique ou la solution, devant être maintenus à une température de 1500°C et sous une pression de plus de 30 atmosphères.

Il était donc intéressant d'étudier la thermodynamique du transport en phase vapeur de GaP, parallèlement à celle de GaAs, ce processus étant le plus facile à mettre en oeuvre pour obtenir des dépôts monocristallins de GaP. Le seul travail réalisé dans ce domaine est une étude thermodynamique du transport de GaP par le chlore en tube ouvert, faite par SEKI et ARAKI (28) qui malheureusement ne citent dans leur mémoire aucune donnée thermochimique.

Nous avons donc résolu sur un ordinateur I.B.M. 360-40 le problème thermodynamique de l'équilibre en phase vapeur du système $\text{GaP}/\text{I}_2/\text{H}_2$, toutes les espèces stables étant considérées. Une étude théorique du transport de GaP a ensuite été entreprise à partir des résultats ainsi obtenus.

2 - Thermodynamique de l'équilibre au-dessus du phosphure de gallium

2 a/ Préliminaires

Dans le système $\text{GaP}/\text{I}_2/\text{H}_2$ dans le domaine de température étudié de 800°K à 1500°K , les espèces chimiques stables sont : GaP (solide), et les composés gazeux GaI_3 , GaI , H_2 , HI , I , I_2 , P_4 et P_2 . Les pressions de dissociation de GaP étant négligeables (29) et du même ordre que celles de GaAs (30) l'espèce Ga liquide peut être éliminée. Les composés gazeux PI_3 , P_2I_4 et GaI_2 sont instables aux températures considérées.

L'ensemble des réactions chimiques ci-dessous permet de définir l'équilibre entre les différentes espèces répertoriées.



Le système est composé de deux phases, l'une solide : le phosphore de gallium, l'autre gazeuse comprenant huit constituants. Le système est donc tétravariant d'après la règle des phases de Gibbs.

$$V = 4$$

Deux variables indépendantes s'imposent immédiatement : la température T et la pression totale P , la réaction se faisant en tube ouvert sous une atmosphère.

Comme la température et la pression totale, les deux autres variables indépendantes à choisir doivent être fonction des propriétés intensives du système.

Aucune phase condensée, autre que GaP, ne se déposant dans le domaine de température de 800 à 1500 °K, les nombres de moles $n^\circ\text{I}_2$ d'iode et $n^\circ\text{H}_2$ d'hydrogène introduites expérimentalement à l'entrée du tube de réaction se retrouvent intégralement, sous forme libre ou combinée, à la sortie de celui-ci.

La concentration en iode dans le gaz réactionnel

$$\alpha = \frac{n^\circ\text{I}_2}{n^\circ\text{I}_2 + n^\circ\text{H}_2}$$

peut être choisie comme troisième variable indépendante puisque les quantités d'iode et d'hydrogène sont conservées dans le système.

La quatrième et dernière variable indépendante est :

$$\gamma = \frac{n\text{Ga} - n\text{P}}{n^\circ\text{I}_2 + n^\circ\text{H}_2}$$

où $n\text{Ga}$ et $n\text{P}$ sont les nombres d'atomes de gallium et de phosphore en phase vapeur. Ce choix se justifie immédiatement, la différence $n\text{Ga} - n\text{P}$ reste constante, puisque toute variation ne peut provenir que d'une réaction avec GaP entraînant le dépôt ou l'évaporation d'un même nombre d'atomes de gallium et de phosphore.

Suivant que l'on opère en présence d'un excès de gallium ou de phosphore, dans le système, la grandeur intensive $n_{Ga} - n_P$ peut prendre respectivement des valeurs positives ou négatives. Elle peut aussi être nulle lorsque l'on opère avec du GaP seul, comme c'est le cas dans notre étude, c'est ce que nous appellerons la condition de stoechiométrie.

Une représentation graphique en fonction des quatre variables indépendantes, peut être envisagée pour chaque variable dépendante du système, par exemple pour les pressions partielles p_i .

$$p_i = f(T, P, \alpha, Z)$$

2 b/ Mise en équation et résolution

Soient p_i , les pressions partielles des différentes espèces chimiques en phase vapeur.

Les réactions régissant l'équilibre sont :

- Les lois d'action de masse à la température T :

$$K_1 = \frac{p_{GaI} \cdot p_{I_2}}{p_{GaI_3}} \quad (III-6)$$

$$K_2 = \frac{p_{I_2}}{(p_{GaI})^2 \cdot (p_{P_4})^{1/2}} \quad (III-7)$$

$$K_3 = \frac{(p_I)^2}{p_{I_2}} \quad (III-8)$$

$$K_4 = \frac{(p_{HI})^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}} \quad (III-9)$$

$$K_5 = \frac{(p_{P_2})^2}{p_{P_4}} \quad (III-10)$$

- L'expression de la pression totale P égale à une atmosphère :

$$P = p_{GaI_3} + p_{GaI} + p_{I_2} + p_I + p_{HI} + p_{H_2} + p_{P_4} + p_{P_2} = 1 \quad (III-11)$$

- Les équations de conservation de l'iode, de l'hydrogène et de la différence $n_{Ga} - n_P$ conduisant à :

$$\alpha = \frac{n^{\circ}I_2}{n^{\circ}I_2 + n^{\circ}H_2} = \frac{3p_{GaI_3} + p_{GaI} + 2p_{I_2} + p_I + p_{HI}}{2p_{H_2} + 2p_{HI} + 3p_{GaI_3} + p_{GaI} + 2p_{I_2} + p_I} \quad (III-12)$$

$$\mathcal{Z} = \frac{nG_{al} - nP}{n^{\circ}I_2 + n^{\circ}H_2} = \frac{2(pG_{al_3} + pG_{al} - (4pP_4 + 2pP_2))}{2pH_2 + 2pHl + 3pG_{al_3} + pG_{al} + 2pl_2 + pl} \quad (III-13)$$

$\mathcal{Z}$ étant nul, dans notre étude, l'équation (III-13) se simplifie :

$$pG_{al_3} + pG_{al} = 4pP_4 + 2pP_2 \quad (III-14)$$

La pression totale étant d'une atmosphère, pour une température T donnée et un α fixé nous avons à résoudre un système complexe de 8 équations non linéaires à 8 inconnues.

La résolution s'effectue en exprimant les différentes pressions partielles en fonction de trois d'entre elles, pl_2 , pH_2 , pG_{al} dans les expressions de la pression totale, de $\mathcal{Z}$ et de α^2 . On est ainsi conduit à un système non linéaire de trois équations simultanées à trois inconnues, qui est ensuite résolu par minimisation.

A partir des équations (III-1), (III-2), (III-5) et de l'expression de $\mathcal{Z}=0$ (III-14) nous pouvons écrire

$$pG_{al} \cdot \left(1 + \frac{pl_2}{K_1}\right) = 4 \cdot \left(\frac{(pl_2)^2}{(pG_{al})^4 \cdot (K_2)^2}\right)^{+2} \cdot (K_5 \cdot pP_4)^{1/2}$$

où en remplaçant pP_4 tiré de (III-2)

$$(pl_2)^2 \cdot \left(\frac{1}{(K_2)^2 \cdot (pG_{al})^5}\right)^{+} + pl_2 \cdot \left(\frac{(K_5)^{1/2}}{2K_2 \cdot (pG_{al})^3} - \frac{1}{4K_1}\right) - \frac{1}{4} = 0 \quad (III-15)$$

A partir de cette équation du second degré qui n'a qu'une seule racine positive, on calcule pl_2 en fonction de pG_{al} et des différentes constantes thermodynamiques.

$$pl_2 = \frac{-\left(\frac{(K_5)^{1/2}}{2K_2 \cdot (pG_{al})^3} - \frac{1}{4K_1}\right) + \left[\left(\frac{(K_5)^{1/2}}{2K_2 \cdot (pG_{al})^3} - \frac{1}{4K_1}\right)^2 + \left(\frac{1}{(K_2)^2 \cdot (pG_{al})^5}\right)\right]^{1/2}}{2 \cdot \left(\frac{1}{(K_2)^2 \cdot (pG_{al})^5}\right)} \quad (III-16)$$

De la même façon, la relation (III-11) $\sum p_i = 1$ atmosphère conduit à une équation du deuxième degré en $(pH_2)^{1/2}$

$$pH_2 + (K_4 \cdot pl_2 \cdot pH_2)^{1/2} + pGal \cdot \left(\frac{pl_2}{K_1} + 1 \right) + pl_2 + (K_3 \cdot pl_2)^{1/2} + \frac{pl_2}{K_2 \cdot (pGal)^2} \left[\frac{pl_2}{K_2 \cdot (pGal)^2} + (K_5)^{1/2} \right] - 1 = 0 \quad (III-17)$$

Nous avons déjà exploité les variables indépendantes G et P . De même la troisième variable indépendante α nous donne une autre équation du second degré en $(pH_2)^{1/2}$, fonction elle aussi de pl_2 et de $pGal$. Pour simplifier le calcul nous posons

$$\beta = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{n^o I_2}{n^o H_2}$$

soit
$$\beta = \frac{3pGal_3 + pGal + 2pl_2 + pl + pH_1}{pH_1 + 2pH_2}$$

En éliminant toutes les pressions partielles autres que pl_2 , pH_2 et $pGal$ nous obtenons l'équation :

$$pH_2 + \left(\frac{\beta - 1}{2\beta} \right) \cdot (K_4 \cdot pl_2 \cdot pH_2)^{1/2} - \frac{1}{2\beta} \left[pGal \left(\frac{3pl_2}{K_1} + 1 \right) + 2pl_2 + (K_3 pl_2)^{1/2} \right] = 0 \quad (III-18)$$

-Principe de la méthode de résolution -

Le système complexe initial est maintenant ramené au système de trois équations simultanées (III-16), (III-17) et (III-18) à trois inconnues pH_2 , pl_2 et $pGal$.

L'équation (III-16), $pl_2 = f(pGal)$ permet de calculer facilement un pl_2 à partir d'une valeur arbitraire donnée à $pGal$.

On reporte le couple pl_2 , $pGal$ dans le système des deux équations du second degré en $(pH_2)^{1/2}$ (III-17) et (III-18). Soient, respectivement, U et V , les racines positives des équations (III-17) et (III-18) correspondant à la valeur choisie pour $pGal$. Le problème mathématique est théoriquement résolu lorsque U et V sont égaux pour une même valeur de $pGal$.

Une méthode de minimisation de la différence (U-V) permet de déterminer avec une précision donnée la valeur satisfaisante de pGal.

- Résolution numérique sur ordinateur 360-40 I.B.M. -

Une étude préliminaire sur les variations de U et de V en fonction de pGal, à une température fixée, est schématisée ci-dessous figure 7.

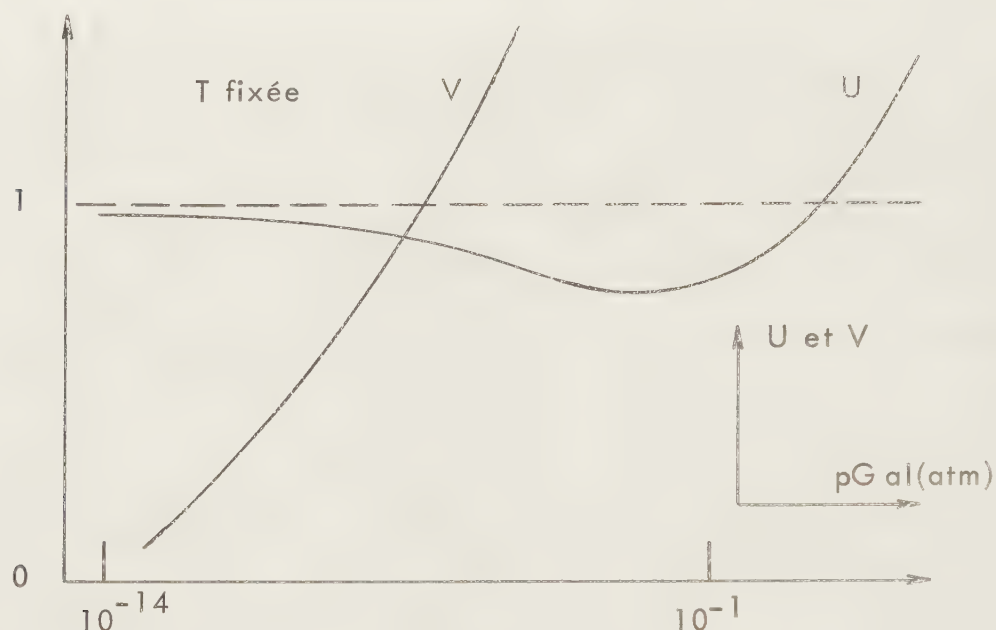


Figure 7

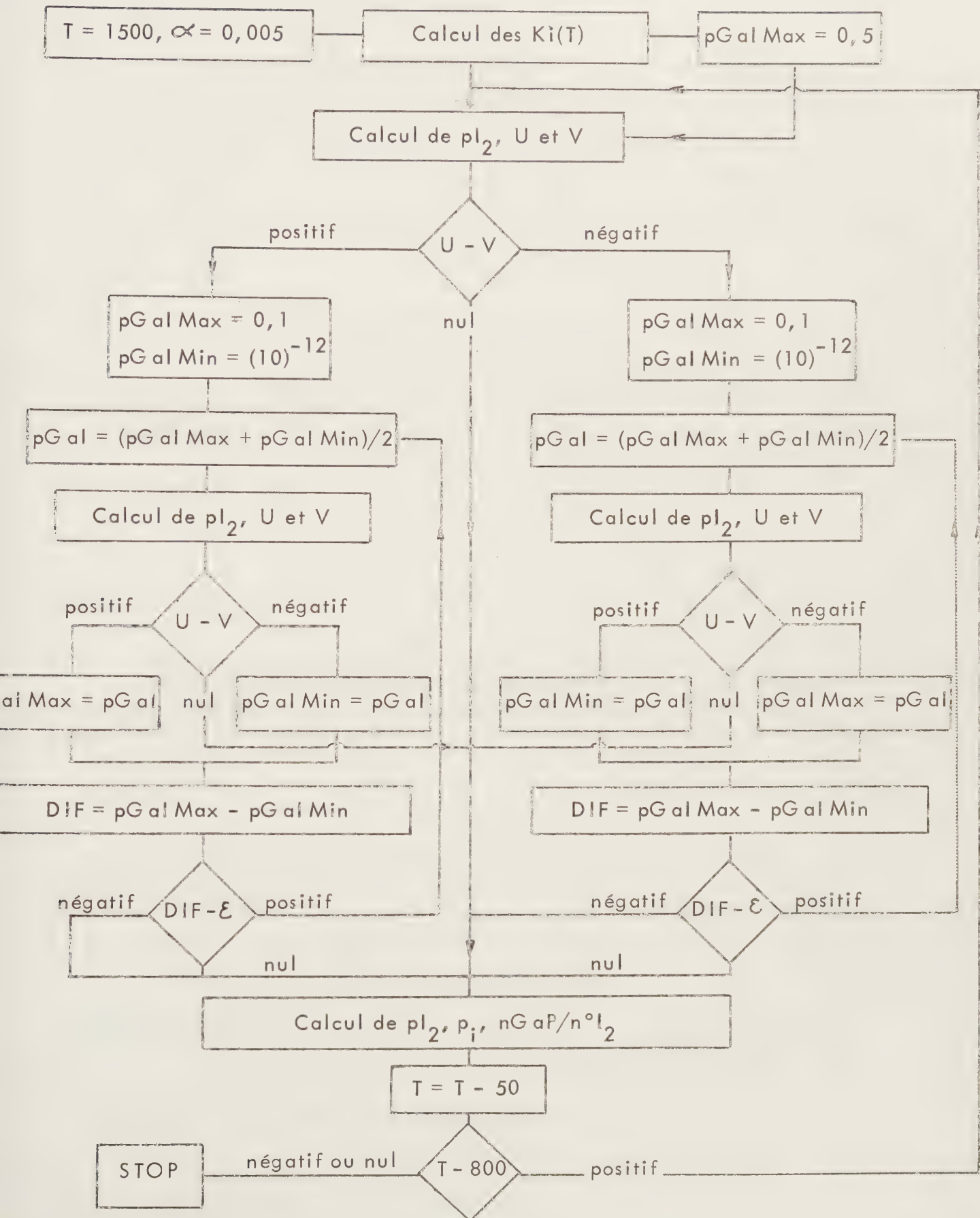
L'abscisse du point d'intersection des deux courbes, solution du système, se calcule par la méthode dite de "dicotomie" décrite ci-dessous :

On pose à priori :

- pGal maximum = 10^{-1}
- pGal minimum = 10^{-14}

$$\text{et pGal} = \frac{\text{pGal maximum} + \text{pGal minimum}}{2}$$

à partir de ce pGal ainsi défini l'ordinateur calcule pl_2 puis U et V correspondants.



- si $U - V$ est positif pGal devient pGal minimum
- si $U - V$ est négatif pGal devient pGal maximum

le calculateur recommence alors le cycle de calcul avec une nouvelle valeur p'Gal.

$$p'Gal = \frac{pGal \text{ maximum} + pGal \text{ minimum}}{2}$$

Cette opération cyclique se poursuit indéfiniment jusqu'à ce que la dernière différence (pGal maximum - pGal minimum) soit inférieure à la précision demandée sur la valeur de pGal.

Cette méthode de minimisation est excessivement rapide, en une vingtaine de séquences le résultat est obtenu avec une bonne précision. Connaissant pGal, p_{I_2} et p_{H_2} on peut calculer les autres pressions partielles à partir des constantes d'équilibre :

$$pGal_3 = \frac{pGal \cdot p_{I_2}}{K_1} \quad pP_4 = \frac{(p_{I_2})^2}{K_2^2 (pGal)^4}$$

$$p_i = (K_3 \cdot p_{I_2})^{1/2} \quad pH_1 = (K_4 \cdot p_{H_2} \cdot p_{I_2})^{1/2} \quad pP_2 = (K_5 \cdot pP_4)^{1/2}$$

Pour éviter tout ennui dans le calcul, en cas d'inversion des sens de variation des courbes représentant les fonctions $U = f(pGal)$ et $V = g(pGal)$, un test supplémentaire est introduit au début du programme et chaque possibilité est envisagée. Nous donnons dans l'organigramme figure 8 le processus de calcul à l'ordinateur.

2 c/ Données thermochimiques

La résolution mathématique supposait la connaissance de données thermochimiques valables et suffisamment précises pour chacune des espèces chimiques répertoriées pour calculer les constantes d'action de masse Kp_i pour les réactions d'équilibre (III-1)-(III-5) à partir de la relation :

$$Kp_i(T) = \exp \left(- \frac{(\Delta G^\circ_T)_i}{RT} \right)$$

$(\Delta G^\circ_T)_i$ est la variation d'enthalpie libre, à la température T , de la ième réaction d'équilibre.

Pour les composés iodés GaI_3 , GaI , I_2 , I et HI ainsi que pour l'hydrogène nous avons repris les données thermochimiques de FERGUSSON et GABOR(5). Les grandeurs thermodynamiques de GaP , P_4 et P_2 ont été tirées de la littérature sans trop de difficultés.

Les valeurs des enthalpies standards de formation $\Delta H^\circ(298)$ de GaP(s) , $\text{P}_4(\text{g})$, $\text{P}_2(\text{g})$ respectivement -24,4, 30,8, et 42,7 kilocalories par mole proviennent de l'article de THURMOND (30) ainsi que la capacité calorifique spécifique molaire à pression constante $C_p = f(T)$ de GaP(s) .

$$C_p = 11,97 + 4,82 \cdot 10^{-4} T - 1,51 \cdot 10^5 / T^2$$

L'entropie standard à 298°K ΔS° de GaP(s) a été déduite des publications de THURMOND (30) de RENNER (31) et de WILLARDSON et GOERING (32).

En outre les fonctions $C_p = f(T)$ et les entropies de $\text{P}_4(\text{g})$ et de $\text{P}_2(\text{g})$ ont été sélectionnées dans le mémoire de POTTER (33).

$$C_p(\text{P}_4(\text{g})) = 19,801 + 4 \cdot 10^{-5} T - 0,393 \cdot 10^6 / T^2$$

$$C_p(\text{P}_2(\text{g})) = 8,38 + 5 \cdot 10^{-4} - 0,080 \cdot 10^6 / T^2$$

$$\Delta S^\circ_{298}(\text{P}_4(\text{g})) = 66,93 \text{ ue} ; \Delta S^\circ_{298}(\text{P}_2(\text{g})) = 52,11 \text{ ue}$$

Les équations donnant la variation d'enthalpie libre des réactions étudiées en fonction de la température sont regroupées ci-dessous

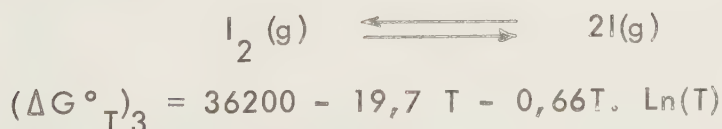
Réaction (III-1)



Réaction (III-2)



Réaction (III-3)



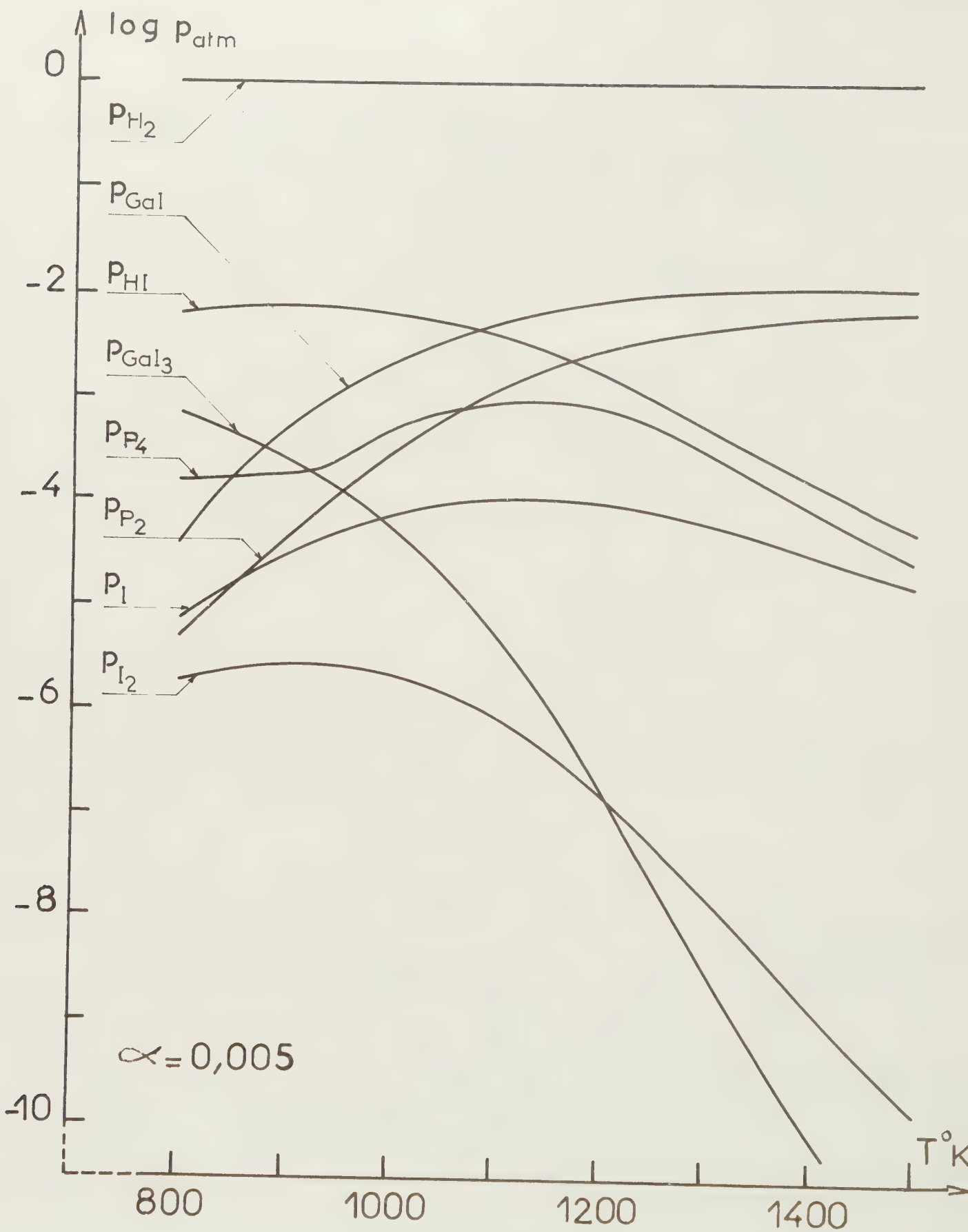
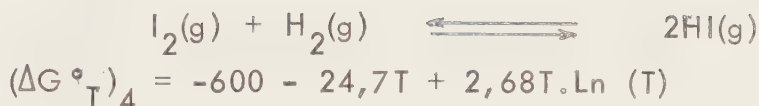
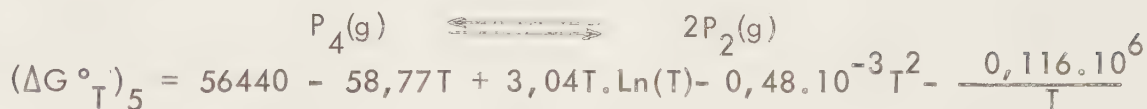


Fig.9

Réaction (III-4)



Réaction (III-5)



2 d/ Résultats théoriques

Pour des concentrations en iode dans le mélange gazeux initial variant de 10^{-3} à 10^{-1} nous avons calculé les différentes pressions partielles p_i définissant l'équilibre en phase vapeur du système $\text{GaP}/\text{H}_2/\text{I}_2$ dans le domaine de température de 800 à 1500°K. Nous avons choisi ces valeurs pour avoir des résultats parallèles à ceux de GaAs , ce qui nous sera utile dans l'étude du mixte $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$.

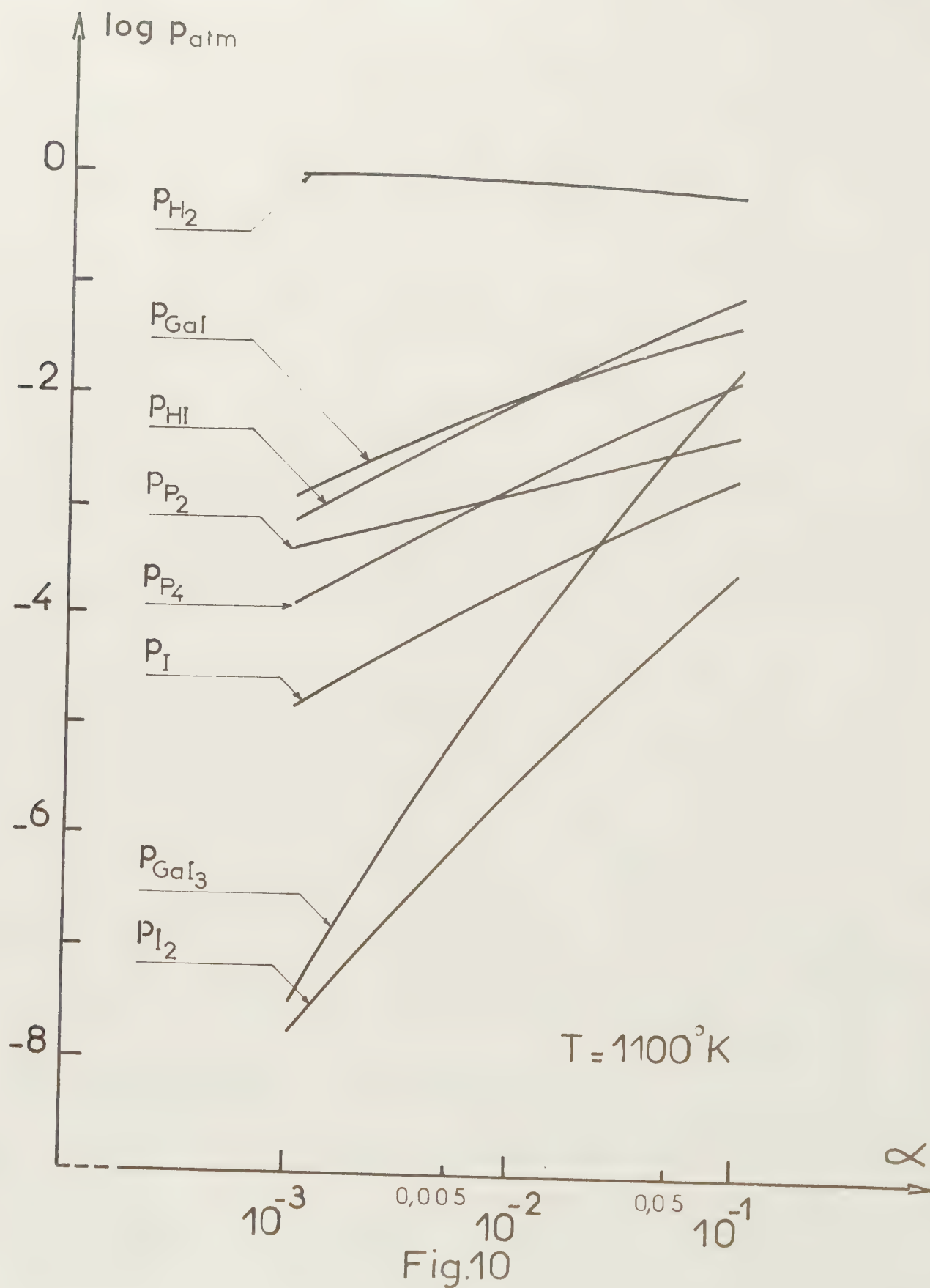
Les pressions partielles, en fonction de la température, pour une concentration en iode $\alpha = 0,005$ sont données dans la figure 9.

Comme dans le cas de GaAs , l'espèce prédominante au-dessus de 850°K est GaI , c'est donc elle qui est l'agent de transport du GaP . p_{I_2} est négligeable et p_{HI} décroît avec l'augmentation de température ce qui correspond à sa dissociation. Dès 1050°K, la forme diatomique du phosphore devient préférentielle à la forme P_4 .

A une température fixée les pressions partielles dépendent de la concentration en iode α . Les courbes représentant leur variation sont données sur la figure 10 pour 1100°K. Le rapport $p_{\text{GaI}}/p_{\text{GaI}_3}$ décroît fortement avec l'augmentation de α , ce qui laisserait supposer qu'à partir d'une certaine concentration en iode, GaI n'est plus le seul agent transporteur. On constate que p_{P_2} est supérieur à p_{P_4} pour de faibles α mais qu'une inversion se produit au-dessus de $\alpha = 0,01$.

Les réseaux de courbes des figures 9 et 10 correspondent et varient de la même façon que ceux donnés par SEKI et ARAKI (28) pour le système $\text{GaP}/\text{Cl}_2/\text{H}_2$.

A partir des pressions partielles obtenues nous avons calculé le rapport :



$$\frac{n_{\text{GaP}}}{n^{\circ}\text{I}_2} = \frac{p_{\text{GaI}_3} + p_{\text{GaI}}}{p_{\text{I}_2} + 1/2p_{\text{I}} + 1/2p_{\text{HI}} + 1/2p_{\text{GaI}} + 3/2p_{\text{GaI}_3}}$$

n_{GaP} est une variable dépendante du système, elle représente le nombre de moles de phosphure de gallium (sous forme de GaI , GaI_3 , P_4 et P_2) dans la phase vapeur en équilibre au-dessus du solide. Ce rapport $n_{\text{GaP}}/n^{\circ}\text{I}_2$ est un témoin de l'évolution du système $\text{GaP}/\text{H}_2/\text{I}_2$ en fonction des variables indépendantes.

Le rapport $n_{\text{GaP}}/n^{\circ}\text{I}_2$ est porté, en fonction de la température T , sur la figure 11 pour différentes concentrations en iode dans le mélange gazeux initial. Au-dessus de 1350°K , $n_{\text{GaP}}/n^{\circ}\text{I}_2$ tend asymptotiquement vers 2 ce qui correspond à un déplacement total de la réaction d'équilibre (III-2) dans le sens de la mise en phase vapeur de GaP solide.



On peut conclure à partir de ce résultat que le transport de GaP s'effectuera à des températures plus élevées que pour GaAs .

3 - Transport et dépôt

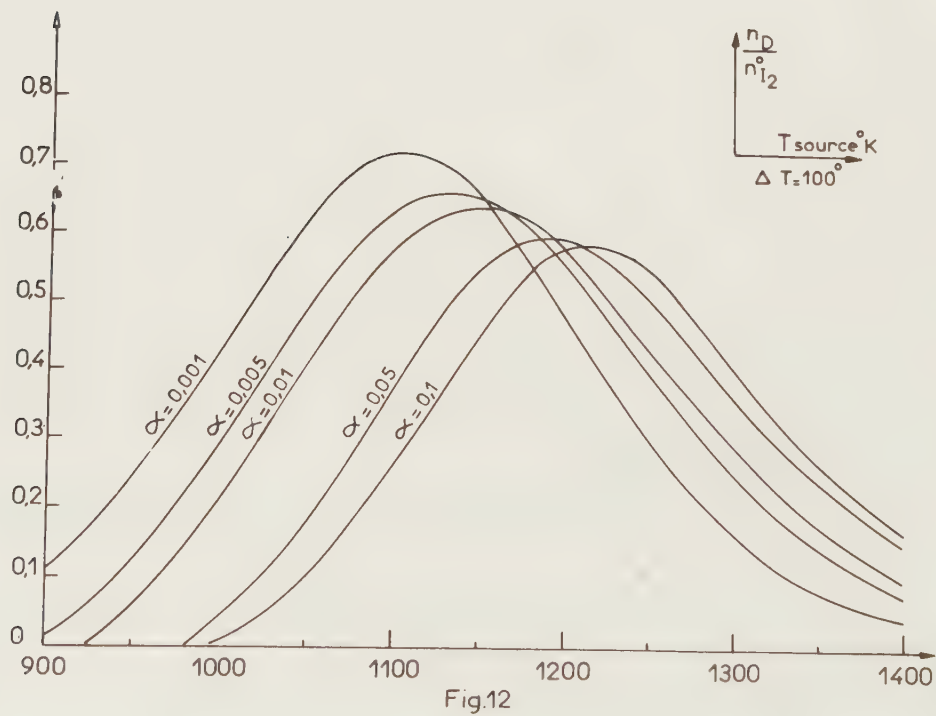
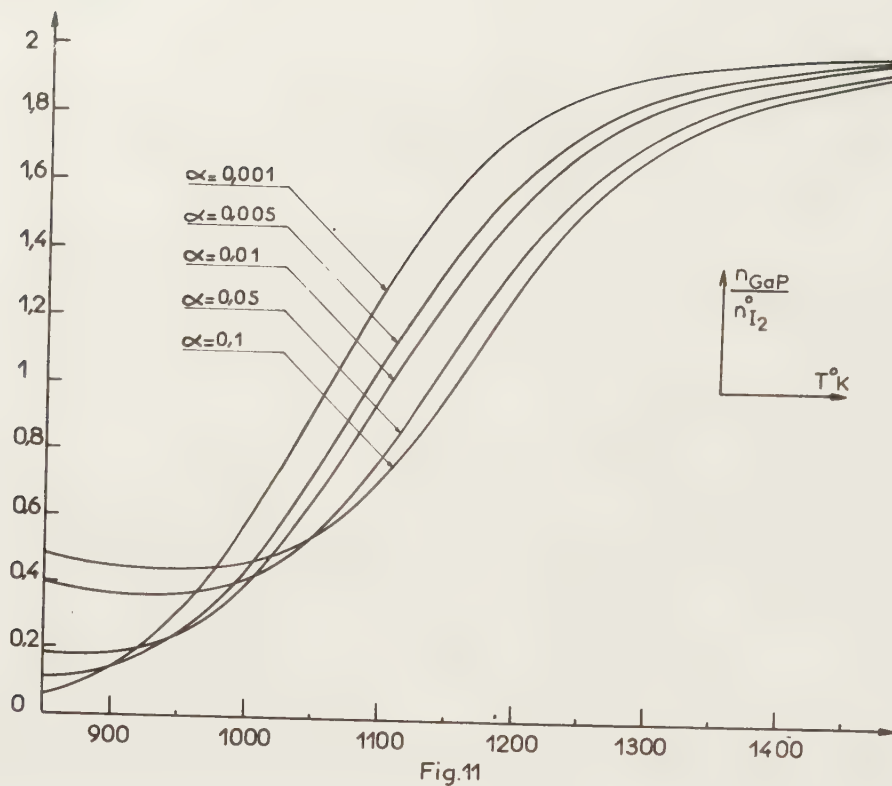
Les modifications de composition d'un gaz se déplaçant le long d'un tube ouvert dans un gradient de température doivent dépendre, en l'absence de turbulence, de la vitesse linéaire du courant gazeux, des coefficients de diffusion des espèces existantes et des constantes de vitesse des réactions.

Comme dans le cas du transport de GaAs nous supposons que tous les constituants de la phase vapeur se déplacent à une vitesse uniforme et égale à celle de la masse gazeuse, que les vitesses de réaction ne sont pas cinétiquement limitées et que les coefficients de diffusion des diverses espèces sont sensiblement égaux à la source et au substrat.

La différence des nombres de moles de GaP en phase vapeur, n_{GaP} , entre deux températures T_1 et T_2 est une mesure de la quantité de GaP transportée entre ces températures, toutes les conditions extérieures, α et P total étant fixées.

Si T_1 est la température de la source et T_2 celle du substrat avec T_1 supérieure à T_2 , le nombre de moles de GaP déposées n_D est :

$$n_D = (n_{\text{GaP}})_{T_1} - (n_{\text{GaP}})_{T_2}$$



La figure 12 représente la variation de n_D/n^0I_2 en fonction de la température de la source T_1 , pour une différence de température $T_1 - T_2 = 100^\circ$ et pour différentes valeurs de α .

La quantité de GaP transportée pour un α donné passe par un maximum, à une certaine température de source et de substrat. Le choix de ces températures permet d'obtenir un transport optimum. Lorsque la concentration en iode α augmente le transport doit se faire à des températures plus élevées.

Notons que les températures favorables à un transport optimum du GaP sont supérieures d'environ 150° à celle de GaAs pour des conditions identiques :

La différence $T_1 - T_2$ joue un rôle important; lorsqu'elle est supérieure à 300° , la quantité de GaP transportée n'augmente plus mais reste pratiquement constante, ce phénomène est mis en évidence dans la figure 13.

Ces calculs et les courbes qui en découlent présentent un intérêt certain, car ils permettent de déterminer les conditions de température les plus favorables au transport de GaP et donnent une idée des quantités de GaP déposées sur le substrat, la quantité théorique représentant le maximum possible.

4 - Vérification expérimentale

Les dépôts sont épitaxiés, dans le tube réactionnel simple, sur des substrats de GaAs car il est pratiquement impossible de se procurer des substrats de GaP monocristallins. Les premiers dépôts, obtenus pour une température de source de 800°C , et des différences de températures source-substrat variant entre 100 et 130° , présentaient certaines imperfections. En effet une observation au microscope métallographique révélait une croissance désordonnée, la présence de whiskers et d'une pellicule rouge-orangée recouvrant le dépôt. De plus la couche mince de GaP adhérait mal sur le substrat de GaAs, ceci s'expliquant par la différence de maille : $5,4509 \text{ \AA}$ pour le GaP et $5,6532 \text{ \AA}$ pour le GaAs.

Des améliorations sensibles de la qualité des dépôts furent obtenues en élevant la température de la source jusqu'à 850°C , en maintenant la différence $T_1 - T_2$ à 100° et en apportant un soin particulier à la préparation du substrat. Aussi avons nous essayé plusieurs mélanges acides polissants tels que : HNO_3 , HF , CH_3COOH dans les proportions 5-3-3; H_2SO_4 , H_2O_2 , H_2O (3-1-1) et HF , HNO_3 (1-3) qui s'est révélé le plus efficace. La photo n°3 prise sur le microscope métallographique met en évidence les figures de croissance pyramidales, correspondant à la direction $\langle 111 \rangle$, le halo lumineux est dû à la grande luminescence du GaP qui nous a fortement gênés dans les prises de vue.

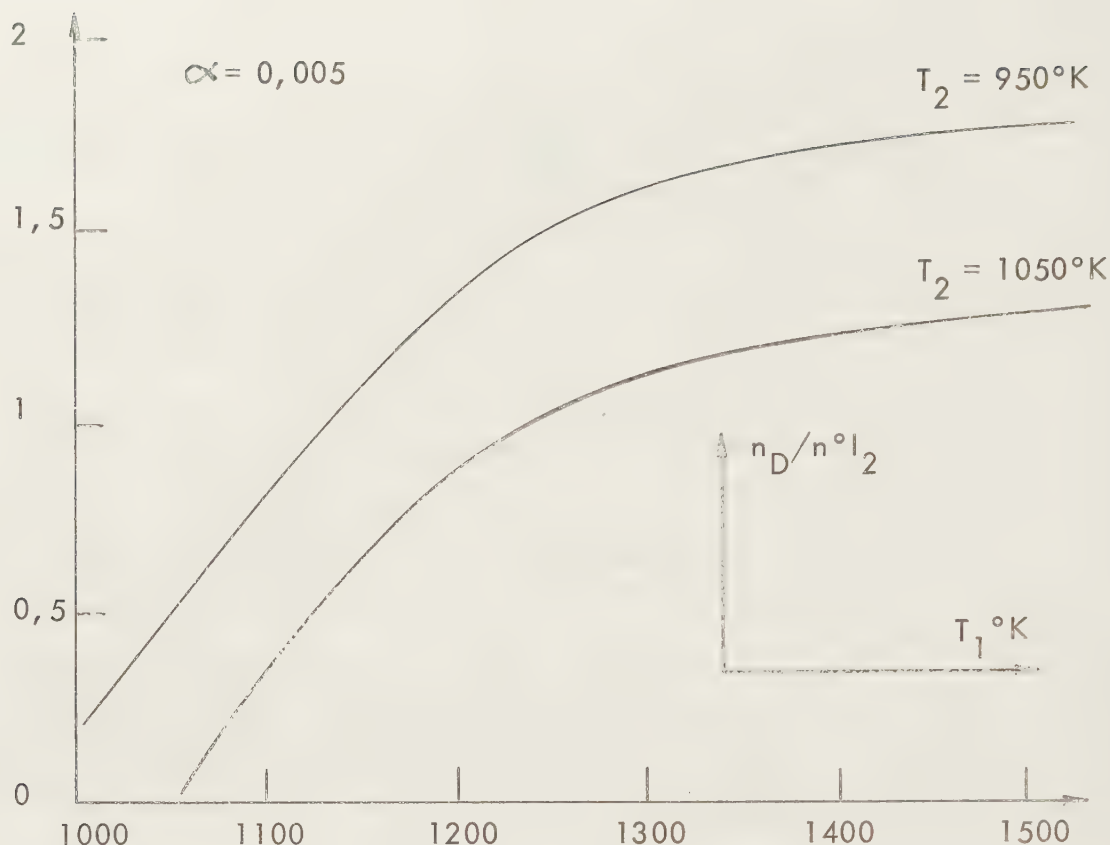


Figure 13

Toutes nos expériences ont été effectuées pour une concentration en iode dans le mélange gazeux initial $\alpha = 0,005$ et pour des vitesses linéaires du courant gazeux variant entre 0,3 et 1cm/s.

5 - Conclusion

Comme dans l'étude de GaAs nous avons tenu à nous assurer du bien fondé des hypothèses de départ du calcul en comparant la quantité expérimentale de GaP mis en phase vapeur à la source à sa valeur théorique. Cette vérification a été faite en étudiant la perte de poids de la source de GaP en fonction de la vitesse linéaire du courant gazeux. La figure 14 donne l'allure des courbes obtenues.

Pour des vitesses linéaires faibles, l'iode entraîné par le gaz vecteur ayant le temps d'entrer en contact avec la surface du GaP, les pertes de poids expérimentales tendent vers la valeur calculée. Ces résultats concordent avec ceux de HELLBARDT (14) qui a mené une étude expérimentale et théorique sur la transpiration en tube ouvert pour le système GaAs/HI/H₂.

Nous arrivons aux mêmes conclusions que dans le cas de GaAs, le modèle thermodynamique permet de fixer les conditions expérimentales optimales, mais est insuffisant à déterminer les quantités transportées, ces dernières dépendant de l'appareillage : vitesse linéaire, forme du tube réactionnel, surfaces et positions relatives des sources et substrats.

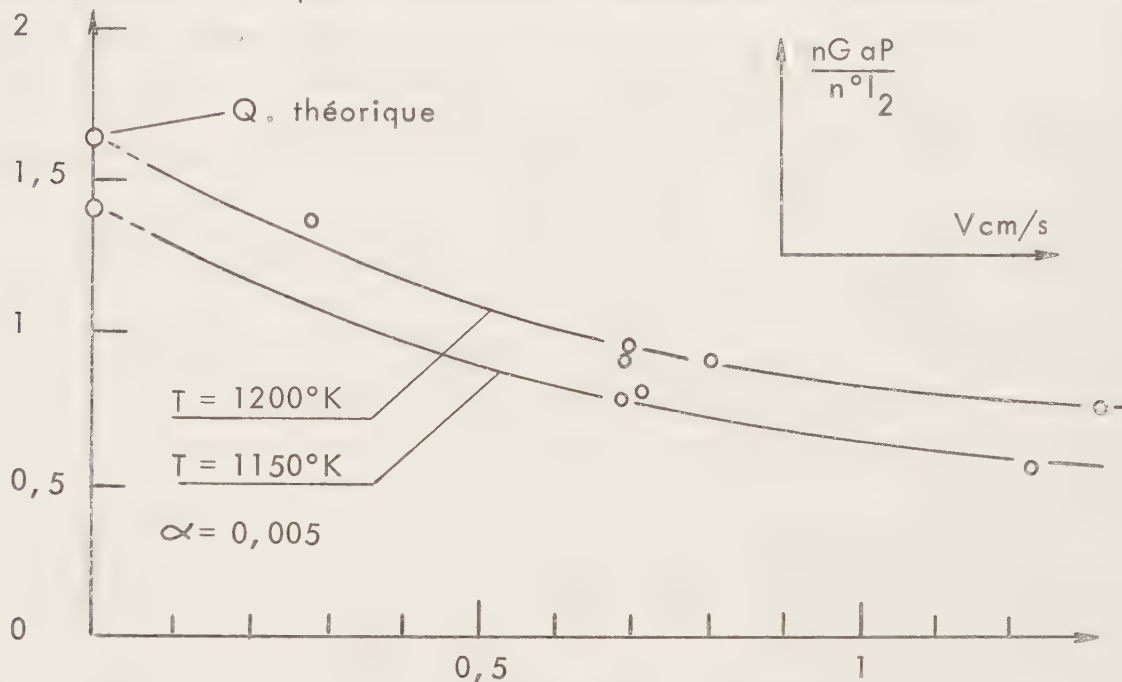


Figure 14

Les dépôts de GaP se produisent favorablement à des températures plus élevées que celles de GaAs; cette conclusion tirée des calculs a été vérifiée par l'expérience et par les données de la littérature (10, 34, 35).

La qualité des dépôts monocristallins de GaP sur GaAs est inférieure à celle de GaAs sur GaAs; il n'est pas dit toutefois que des dépôts de bonne cristallinité ne soient obtenus en épitaxiant GaP sur GaP.

Il était absolument nécessaire de posséder ces résultats théoriques sur le transport en phase vapeur de GaP et de GaAs par l'iode en présence d'hydrogène en tube ouvert, en particulier les valeurs des pressions partielles, pour entreprendre l'étude du dépôt des composés mixtes $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$.

IV - ETUDE DU PHENOMENE DE TRANSPORT EN PHASE

VAPEUR DU COMPOSE MIXTE $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$

1 - Introduction

Le transport par l'iode du composé mixte $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ en tube ouvert par réaction en phase vapeur, à partir de deux sources séparées et indépendantes d'arséniure et de phosphure de gallium ne peut être efficacement résolu que si l'on possède toutes les données sur l'équilibre solide-gaz dans les trois systèmes

$\text{GaAs}-\text{I}_2-\text{H}_2$, $\text{GaP}-\text{I}_2-\text{H}_2$ et $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}-\text{I}_2-\text{H}_2$. En effet contrairement au transport de GaAs ou de GaP , la nature des sources et du dépôt est différente, il est donc nécessaire de les associer dans une relation qui sera établie par un bilan matériel.

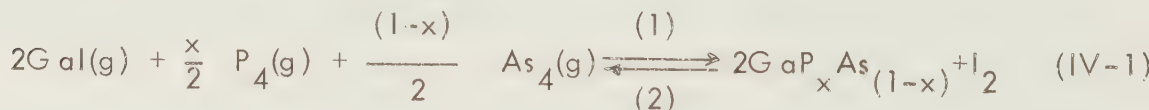
Cette relation permettra de prévoir théoriquement la composition du composé mixte déposé en fonction des divers paramètres du système et en particulier du rapport des débits de gaz réactionnel initial au-dessus de chacune des sources.

Les différentes courbes ainsi obtenues, par calcul numérique sur ordinateur I.B.M. 360-40, seront vérifiées expérimentalement en utilisant le tube réactionnel en Y précédemment décrit.

2 - Généralités

Rappelons que le transport du mixte $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ s'effectue dans notre travail entre deux sources indépendantes, à la température TS, et un substrat d'arséniure de gallium monocristallin maintenu à une température inférieure TD.

Au-dessus du substrat, à la température TD, un certain nombre de moles de chacune des espèces gazeuses considérées est en équilibre avec le composé solide $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$. Si une vapeur hors de cet équilibre, émise par les sources, arrive dans la zone du substrat il se produit un déplacement de l'équilibre (IV-1) dans le sens (1) ou (2) suivant que cette vapeur est plus riche ou plus pauvre en ces espèces que celle qui correspond à l'équilibre à la température TD au-dessus de $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$.



Il est donc possible, à partir de cette loi du déplacement des équilibres chimiques d'établir un bilan matériel, les nombres de moles en équilibre avec les solides à TS et TD étant fonction des pressions partielles calculées.

2 a/ Définition quantitative de chacun des équilibres

Nous désirons représenter le système global du transport non plus en termes de pressions partielles mais quantitativement sous forme de nombre de moles en phase vapeur.

Les notations utilisées seront les suivantes :

$n^{\circ}H_2$	nombre total de moles d'hydrogène initialement introduites à l'entrée du tube réactionnel
$(n_S)_i$	nombre d'atomes-gramme de l'espèce i dégagés en phase vapeur à la température TS .
$(n_E)_i$	nombre d'atomes-gramme de l'espèce i dégagés en phase vapeur par le composé $GaP_xAs_{(1-x)}$ à la température TD .
$(n_D)_i$	nombre d'atomes-gramme de l'espèce i déposés au substrat à la température TD .

Nous exprimerons ces nombres de moles ou d'atomes-gramme sous la forme :

$$n_i = C \cdot p_i$$

où C est assimilable au terme V/RT . Ce coefficient C est différent suivant les équilibres solide-gaz considérés, mais il est identique pour toutes les espèces d'un même équilibre.

- Cas des sources de $GaAs$ et de GaP à la température TS .

Ecrivons ci-dessous la composition de la phase gazeuse émise par les deux sources séparées, et entraînée par l'hydrogène vers le substrat. Les deux sources sont à la même température TS .

$$n^{\circ}H_2 = C_{GaAs} \cdot (pH_2 + 1/2pHI)_{GaAs} + C_{GaP} \cdot (pH_2 + 1/2pHI)_{GaP} \quad (IV-2)$$

$$(n_S)_{Ga} = C_{GaAs} \cdot (pGaI_3 + pGal)_{GaAs} + C_{GaP} \cdot (pGaI_3 + pGal)_{GaP} \quad (IV-3)$$

$$(n_S)_{As} = C_{GaAs} \cdot (4pAs_4 + 2pAs_2)_{GaAs} \quad (IV-4)$$

$$(n_S)_P = C_{GaP} \cdot (4pP_4 + 2pP_2)_{GaP} \quad (IV-5)$$

- Cas de la vapeur émise par le mixte $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ à TD.

$n^\circ\text{H}_2$ est une grandeur conservative, en effet, tout l'hydrogène introduit se retrouve intégralement sous forme libre ou combinée à la sortie du tube.

On peut donc écrire :

$$n^\circ\text{H}_2 = C_{\text{Mixte}} \cdot (p\text{H}_2 + 1/2 p\text{HI})_{\text{Mixte}} \quad (\text{IV-6})$$

$$(n_E)_{\text{Ga}} = C_{\text{Mixte}} \cdot (p\text{GaI}_3 + p\text{GaI})_{\text{Mixte}} \quad (\text{IV-7})$$

$$(n_E)_{\text{As}} = C_{\text{Mixte}} \cdot (4p\text{As}_4 + 2p\text{As}_2)_{\text{Mixte}} \quad (\text{IV-8})$$

$$(n_E)_{\text{P}} = C_{\text{Mixte}} \cdot (4p\text{P}_4 + 2p\text{P}_2)_{\text{Mixte}} \quad (\text{IV-9})$$

- Cas des produits déposés à la température TD.

nous poserons : $n_D = (n_D)_{\text{Ga}}$ (IV-10), le mixte recherché s'écrivant $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ il s'ensuit :

$$(n_D)_{\text{As}} = (1-x) \cdot n_D \quad (\text{IV-11})$$

$$(n_D)_{\text{P}} = x \cdot n_D \quad (\text{IV-12})$$

2 b/ Influence des débits du mélange de gaz initial au-dessus des sources de GaAs et de GaP

Les nombres de moles $(n^\circ\text{H}_2)_{\text{GaAs}}$ et $(n^\circ\text{H}_2)_{\text{GaP}}$ introduites au-dessus de chacune des sources sont directement proportionnels aux débits respectifs d'hydrogène. On posera donc :

$$\gamma = \frac{(n^\circ\text{H}_2)_{\text{GaP}}}{(n^\circ\text{H}_2)_{\text{GaAs}}} \quad (\text{IV-13})$$

La relation (IV-2) s'écrit alors (IV-14) :

$$n^\circ\text{H}_2 = (n^\circ\text{H}_2)_{\text{GaAs}} \cdot (1+\gamma) = (1+\gamma) \cdot C_{\text{GaAs}} \cdot (p\text{H}_2 + 1/2 p\text{HI})_{\text{GaAs}} \quad (\text{IV-14})$$

Il est maintenant possible d'exprimer les différents coefficients C en fonction de $(n^{\circ}H_2)_{GaAs}$

$$C_{Mixte} = \frac{(n^{\circ}H_2)_{GaAs} \cdot (1 + \delta)}{(pH_2 + 1/2 pHl)_{Mixte}} \quad (IV-15)$$

$$C_{GaAs} = \frac{(n^{\circ}H_2)_{GaAs}}{(pH_2 + 1/2 pHl)_{GaAs}} \quad (IV-16)$$

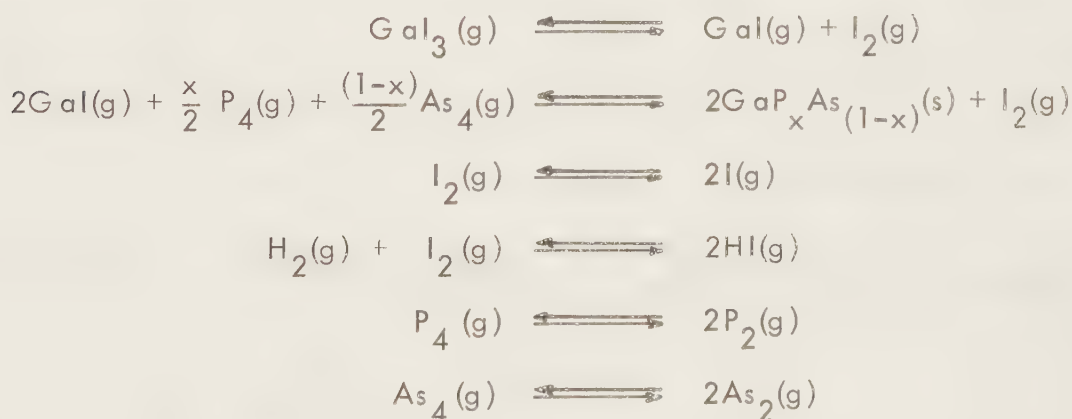
$$C_{GaP} = \frac{\delta \cdot (n^{\circ}H_2)_{GaAs}}{(pH_2 + 1/2 pHl)_{GaP}} \quad (IV-17)$$

3 - Thermodynamique du phénomène de dépôt du mixte et détermination théorique de sa composition

3 a/ Thermodynamique

Il est nécessaire d'effectuer un bref rappel des travaux que j'ai réalisé en collaboration avec J. P. OURADOU (38) sur l'étude thermodynamique de l'équilibre en phase vapeur dans le système $GaP_xAs_{(1-x)}-I_2-H_2$.

Onze espèces, stables dans le domaine de température de 800 à 1500°K, constituant deux phases, l'une solide et l'autre gazeuse ont été répertoriées, intervenant dans les six réactions chimiques suivantes :



La variance de Gibbs de ce système en équilibre est donc :

$$V = 5$$

Il suffit alors de fixer cinq variables indépendantes pour que le système soit bloqué et parfaitement défini. L'équilibre en phase vapeur du système isolé, Mixte-I₂-H₂, peut être résolu en choisissant comme variables indépendantes la pression totale P, la température T, la concentration en iode α dans le mélange gazeux initial, la conservation du rapport de stoechiométrie de la phase vapeur,

$$\mathcal{Z} = \frac{(n_E)_{Ga} - [(n_E)_{As} + (n_E)_P]}{n^o I_2 + n^o H_2} \quad \text{avec} \quad \mathcal{Z} = 0$$

et enfin la composition x du mixte étudié.

Par contre dans le cas du dépôt d'un composé mixte GaP_xAs_(1-x) par réaction de transport en phase vapeur, à partir de deux sources séparées, le système Mixte -I₂-H₂ n'est plus isolé mais la variance de l'équilibre gaz-solide au-dessus du dépôt reste toujours égale à 5, aucune espèce supplémentaire n'étant introduite par les sources.

Le système en équilibre au dépôt sera parfaitement défini par la fixation des cinq variables indépendantes suivantes.

- la pression totale P = 1 atmosphère
- la température de la zone de dépôt TD
- la concentration en iode α
- la conservation du rapport $\mathcal{Z} = 0$, car la phase vapeur provenant des sources est telle que les rapports

$$\left[\frac{(n_S)_{Ga} - (n_S)_{As}}{n^o I_2 + n^o H_2} \right] GaAs \quad \text{et} \quad \left[\frac{(n_S)_{Ga} - (n_S)_P}{n^o I_2 + n^o H_2} \right] GaP$$

sont également nuls.

- la composition de la vapeur provenant des sources où nous choisissons comme référence x₀ définie par :

$$\frac{x_0}{1 - x_0} = \frac{(n_S)_P}{(n_S)_{As}}$$

Cette concentration x₀ est une variable indépendante du système en équilibre au-dessus du mixte, en effet sa valeur ne dépend que des conditions imposées aux sources et du rapport $\mathcal{Z}$ des débits d'hydrogène au dessus de celles-ci et reste constante pendant toute la durée de la réaction de transport.

Par suite, les cinq degrés de liberté du système en équilibre dans la zone de dépôt étant bloqués par le choix des variables indépendantes, tous les paramètres de ce système, en particulier les pressions partielles p_i peuvent s'exprimer

$$p_i = f(P, T, \alpha, \gamma, x_0)$$

Donc, lorsque toutes les conditions du transport sont définies, pression totale, température des sources et du substrat, concentrations en iode α et rapport γ des débits d'hydrogène au-dessus des sources, le composé mixte déposé aura une composition x unique et fonction de ces différentes conditions

3 b/ Bilan matériel et détermination de la composition du mixte déposé

La température des sources TS étant supérieure à la température du substrat TD le déplacement de l'équilibre (IV-1) intervient dans le sens (1). Il se produit alors un dépôt de mixte tel que :

$$(n_D)_i = (n_S)_i - (n_E)_i \quad (IV-18)$$

Pour chacune des espèces, cette relation générale s'écrit :

$$(n_D)_{Ga} = n_D = (n_S)_{Ga} - (n_E)_{Ga} \quad (IV-19)$$

$$(n_D)_{As} = (1-x)n_D = (n_S)_{As} - (n_E)_{As} \quad (IV-20)$$

$$(n_D)_P = x n_D = (n_S)_P - (n_E)_P \quad (IV-21)$$

Des relations (IV-20) et (IV-21) on tire :

$$\frac{(n_S)_{As} - (n_E)_{As}}{1 - x} = \frac{(n_S)_P - (n_E)_P}{x} \quad (IV-22)$$

ce qui donne :

$$x = \frac{(n_S)_P - (n_E)_P}{(n_S)_{As} + (n_S)_P - [(n_E)_{As} + (n_E)_P]} \quad (IV-23)$$

En explicitant les n_S et les n_E en fonction des pressions partielles on obtient l'équation liant les sources et le substrat après élimination de $(n^o H_2)_{As}$.

$$x = \frac{\gamma \cdot \left[\frac{4 \cdot pP_4 + 2 \cdot pP_2}{pH_2 + 1/2 \cdot pHl} \right]_{GaP} - (1 + \gamma) \cdot \left[\frac{4 \cdot pP_4 + 2 \cdot pP_2}{pH_2 + 1/2 \cdot pHl} \right]_{Mixte}}{\left[\frac{4 \cdot pAs_4 + 2 \cdot pAs_2}{pH_2 + 1/2 \cdot pHl} \right]_{GaAs} + \gamma \cdot \left[\frac{4 \cdot pP_4 + 2 \cdot pP_2}{pH_2 + 1/2 \cdot pHl} \right]_{GaP} - (1 + \gamma) \cdot \left[\frac{4 \cdot (pP_4 + pAs_4) + 2 \cdot (pP_2 + pAs_2)}{pH_2 + 1/2 \cdot pHl} \right]_{Mixte}} \quad (IV-24)$$

Cette équation permet de déterminer la composition x du mixte déposé en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre au-dessus de ce même mixte de composition x , toutes les conditions du transport étant fixées, pour une thermodynamique quelconque.

3 c/Bilan matériel du dépôt dans la thermodynamique actuelle de $GaP_xAs_{(1-x)}$

Dans le cas présent l'équation d'équilibre (IV-1) impose que la composition x (du dépôt) soit identique à celle de la vapeur x_o . On peut en effet considérer que le dépôt se fait à partir d'un gaz hors d'équilibre qui vient à l'équilibre en déposant Ga, P et As, de façon à ce qu'il en résulte une phase vapeur en équilibre (évacuation E). Mais comme d'après l'équation (IV-1) cette phase contiendra $(n_E)_P$, $(n_E)_{As}$ et $(n_E)_{Ga}$ dans la proportion du dépôt cette proportion est bien la même que celle du gaz source. Ce qu'il y a eu, c'est une variation des pressions partielles, conservative pour les rapports des nombres d'atomes

Dans ces conditions les équations générales précédentes sont simplifiées et

$$x = x_o$$

En particulier (IV-24) s'écrit plus simplement :

$$x = x_o = \frac{(n_s)_P}{(n_s)_P + (n_s)_{As}} \quad (IV-25)$$

Par suite il suffit de posséder les résultats sur les équilibres des systèmes $GaAs-I_2-H_2$ et $GaP-I_2-H_2$, s'établissant aux sources à la température T_S . pour obtenir la composition théorique x du mixte déposé.

L'étude réalisée en collaboration avec OURADOU sur l'équilibre en phase vapeur dans le système $GaPxAs(1-x)-I_2-H_2$, permet, une fois la composition x du mixte déterminée de calculer les pressions partielles des espèces en équilibre au dessus de ce mixte, à la température T_D .

Le nombre de moles de mixte déposé s'écrit :

$$(n_D)_{\text{mixte}} = (n_D)_{Ga} = (n_S)_{Ga} - (n_E)_{Ga}$$

A partir des équations (IV-2) à (IV-17) la relation ci-dessus devient :

$$\frac{(n_D)_{\text{mixte}}}{(n^{\circ}H_2)_{GaAs}} = \left[\frac{pGaI_3 + pGaI}{pH_2 + 1/2 pHI} \right]_{GaAs} + \gamma \left[\frac{pGaI_3 + pGaI}{pH_2 + 1/2 pHI} \right]_{GaP} - (1 + \gamma) \left[\frac{pGaI_3 + pGaI}{pH_2 + 1/2 pHI} \right]_{\text{mixte}} \quad (IV-26)$$

En possession des pressions partielles des espèces en équilibre aux sources et au substrat, il est possible de calculer le taux t de mixte déposé.

Soit

$$t = \frac{(n_D)_{\text{mixte}} \times \text{Masse molaire du mixte}}{(n^{\circ}H_2)_{GaAs} \times 22400}$$

t est exprimé en grammes de mixte par cm^3 d'hydrogène introduit au-dessus de la source $GaAs$.

4 - Résolution mathématique

Du fait de la simplification résultant de l'hypothèse faite sur la composition de la phase vapeur au dessus du mixte (Réaction IV-1), x se calcule directement à partir de l'équation (IV-25). Pour chaque x déterminé on calcule les pressions partielles des espèces en équilibre au dépôt et le taux correspondant pour différents $\Delta T = T_S - T_D$.

Nous donnons dans la figure 15 un organigramme de traitement de ce calcul.

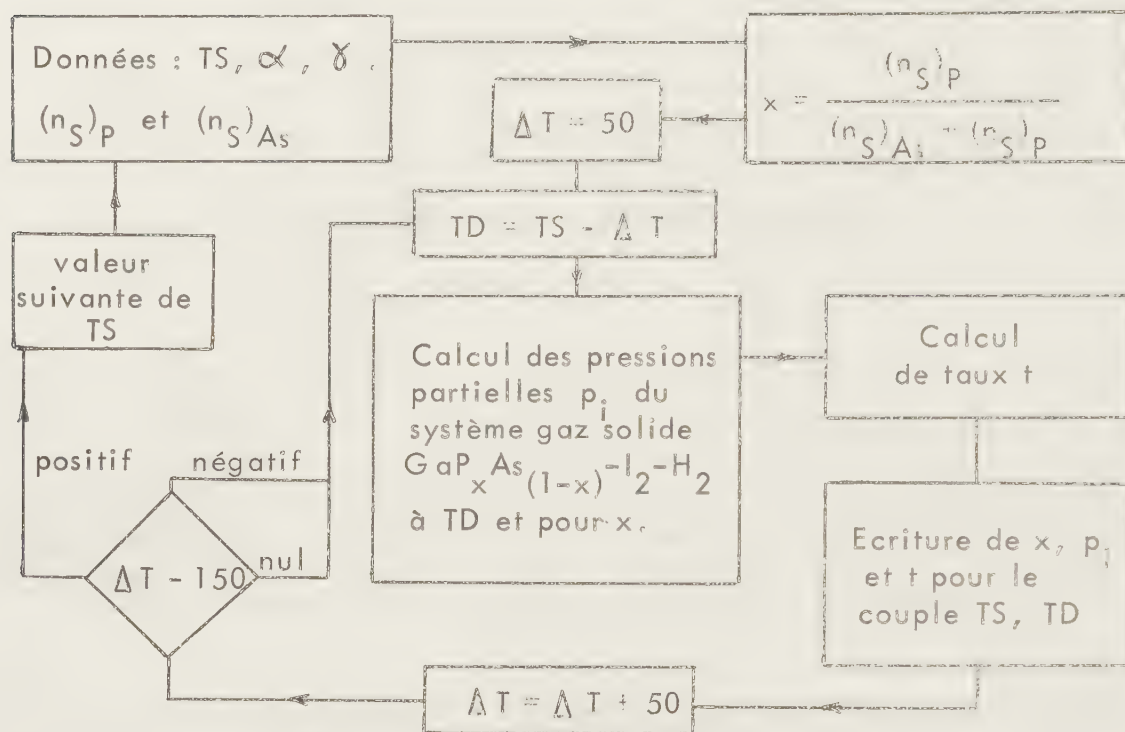


Figure 15

5 - Résultats théoriques

Le transport en phase vapeur de composés mixtes $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ est un problème très complexe car de nombreux paramètres y jouent un rôle important. La composition $x_v = x$ de la phase vapeur provenant des sources à la même température TS_0 dépend :

- de la température des sources TS
- des concentrations d'iode, α , dans les mélanges gazeux initiaux introduits au-dessus de chacune des sources.
- du rapport γ des débits d'hydrogène dans chaque branche du tube en Y.

Lorsque ces trois paramètres sont fixés on peut encore modifier le système en faisant varier la température du dépôt TD , ce qui revient à fixer la différence ΔT de température entre les sources et le substrat.

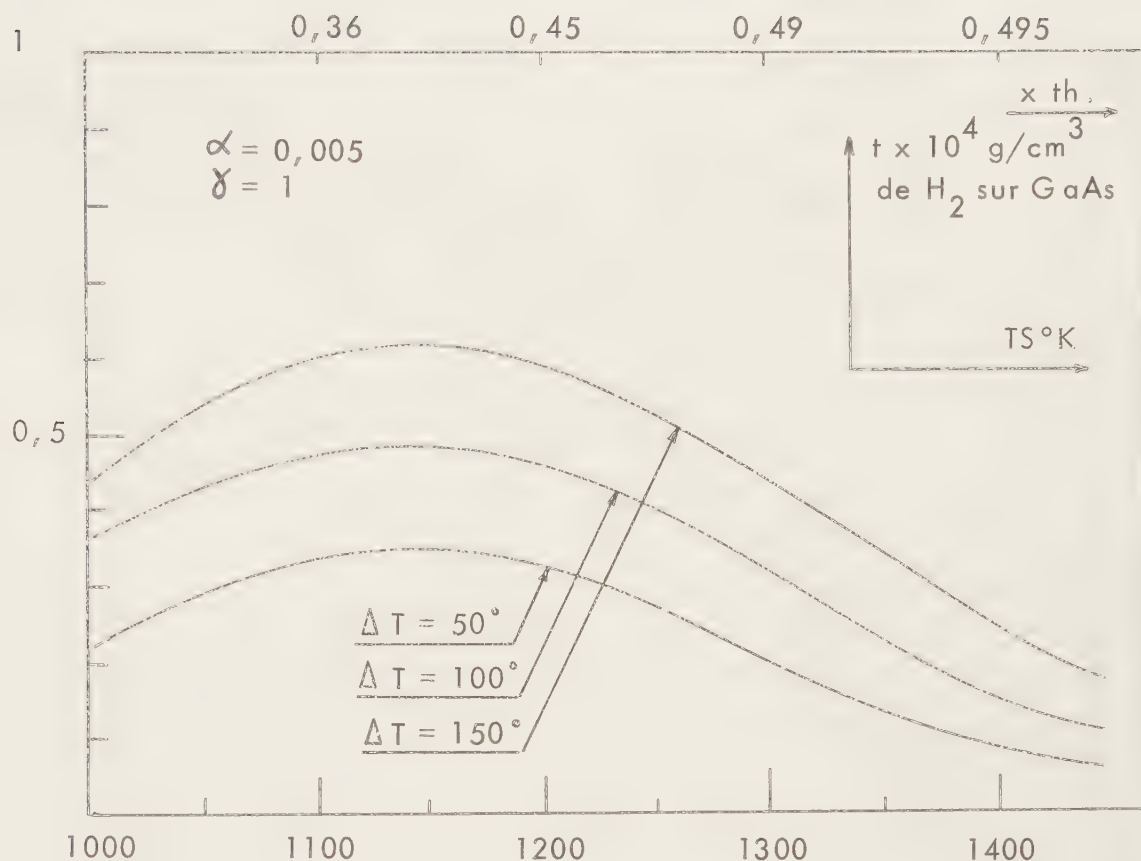


Figure 16

Nous avons calculé les taux de dépôt pour différents ΔT . La figure 16 représente leur évolution en fonction de la température des sources TS. Les courbes obtenues passent par un maximum pour une température de 1150°K. Le mixte correspondant se dépose donc en plus grande quantité. Comme nous le verrons, celui-ci a une composition $x = 0,42$ (figure 17).

De la même façon nous avons déterminé la composition x du dépôt en fonction des différents paramètres, TS, α et γ , définissant la phase vapeur émise par les sources. Ceci nous a donné les principaux réseaux de courbes suivants

$$- x = f(TS) \text{ pour différents } \alpha \text{ et } \gamma = 1 -$$

La figure 17 montre que pour des débits d'hydrogène et des concentrations en iode α égaux sur chaque source la composition x du mixte augmente avec la température des sources TS, et tend asymptotiquement vers 0,5. Ce dernier phénomène se comprend aisément car à température élevée les réactions de mise en phase vapeur par l'iode de GaAs et GaP sont pratiquement complètes comme l'indique la figure 11 dans le cas de GaP.

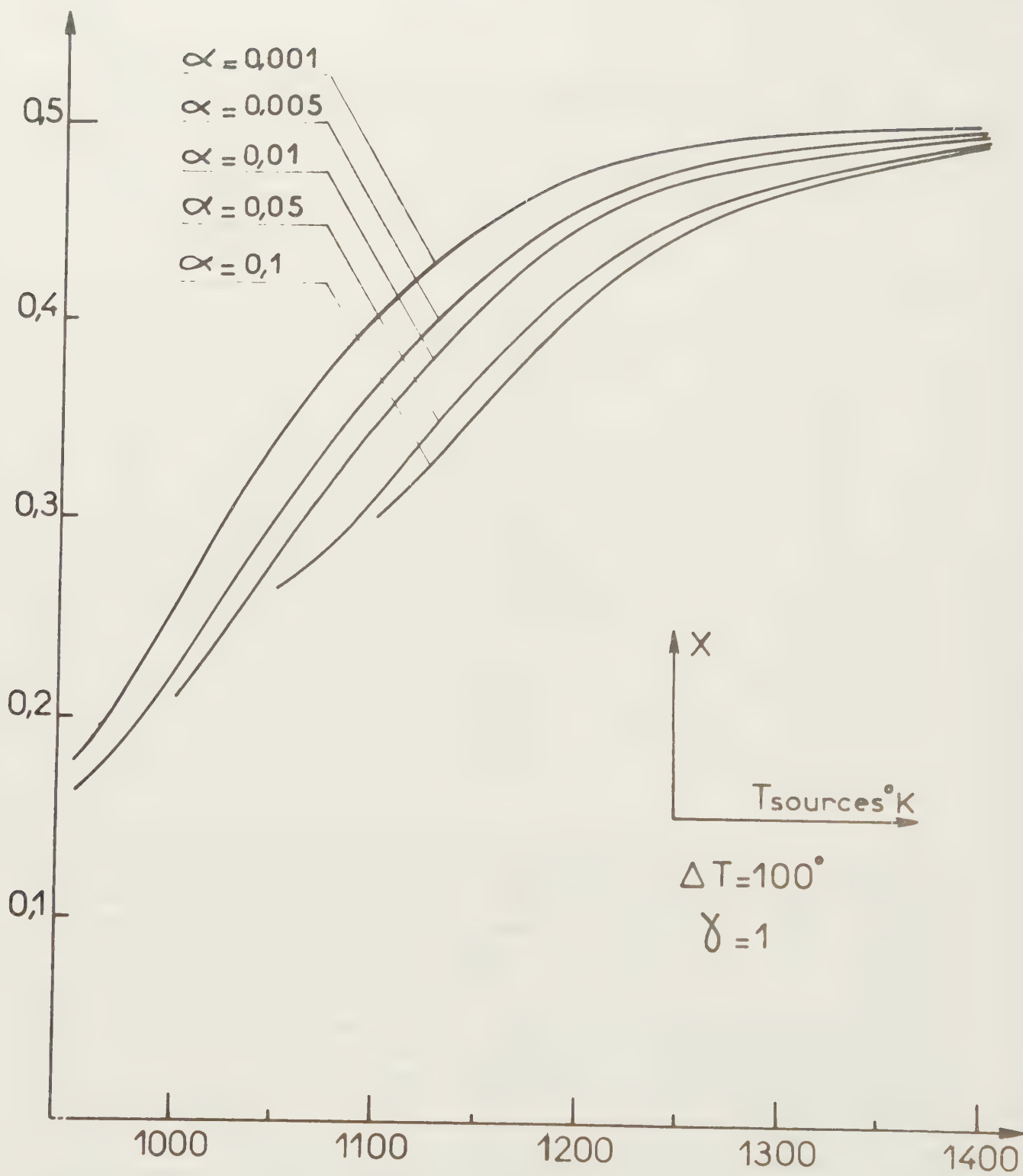
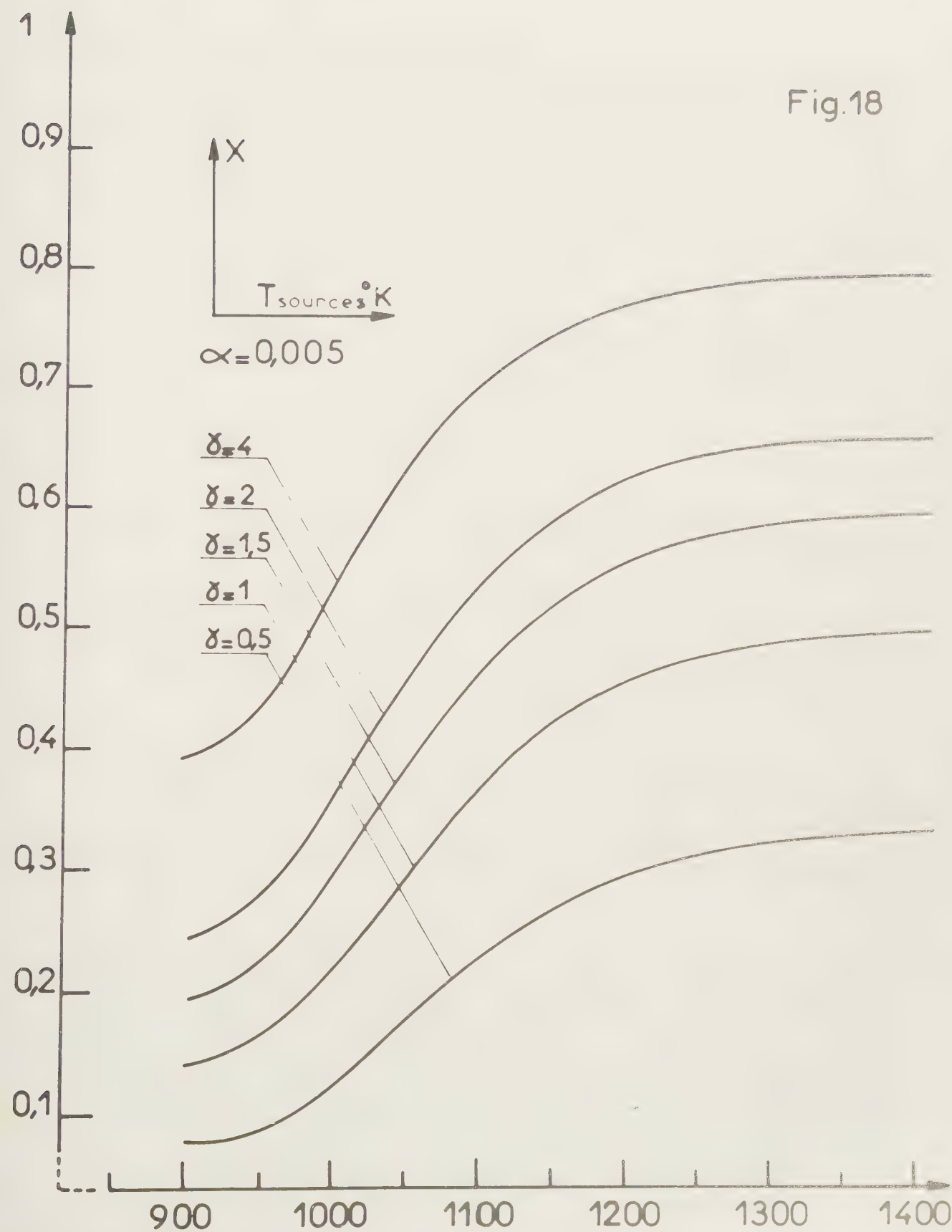


Fig.17

Fig.18



Les calculs donnant les pressions partielles des espèces en équilibre au-dessus des différents solides démontrent que dans le domaine des basses températures l'espèce GaI_3 est prépondérante sur l'espèce GaI . Notre modèle thermodynamique considérant que le monoiodure de gallium GaI est l'agent de transport nous avons volontairement limité les courbes de façon que p_{GaI} soit supérieur à p_{GaI_3} pour les différents équilibres.

On constate qu'un mixte de composition donnée, se dépose à des températures plus basses lorsque α décroît.

$$- x = f(TS) \text{ pour différents } \gamma \text{ et } \alpha = 0,005 -$$

Le réseau de courbes de la figure 18 met en évidence l'importance du rapport des débits d'hydrogène γ avec

$$\gamma = \frac{(n^\circ \text{H}_2)_{\text{GaP}}}{(n^\circ \text{H}_2)_{\text{GaAs}}}$$

Des mixtes à forte teneur en phosphore, x supérieur à 0,5, sont prévisibles dans le domaine de température étudié pour des γ supérieurs à 1.

Des conclusions identiques peuvent être tirées de la figure 19 où nous avons porté la composition x du mixte en fonction de γ pour différentes températures de sources et $\alpha = 0,005$.

Ces réseaux de courbes ne représentent pas intégralement la surface

$$x = f(TS, \gamma, \alpha_{\text{GaAs}}, \alpha_{\text{GaP}})$$

définissant la composition du dépôt $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ obtenu par réaction de transport en phase vapeur et en tube ouvert à partir de deux sources de GaAs et GaP placées à la même température.

L'ensemble de ces résultats ainsi que d'autres sections de cette surface ont été vérifiés expérimentalement.

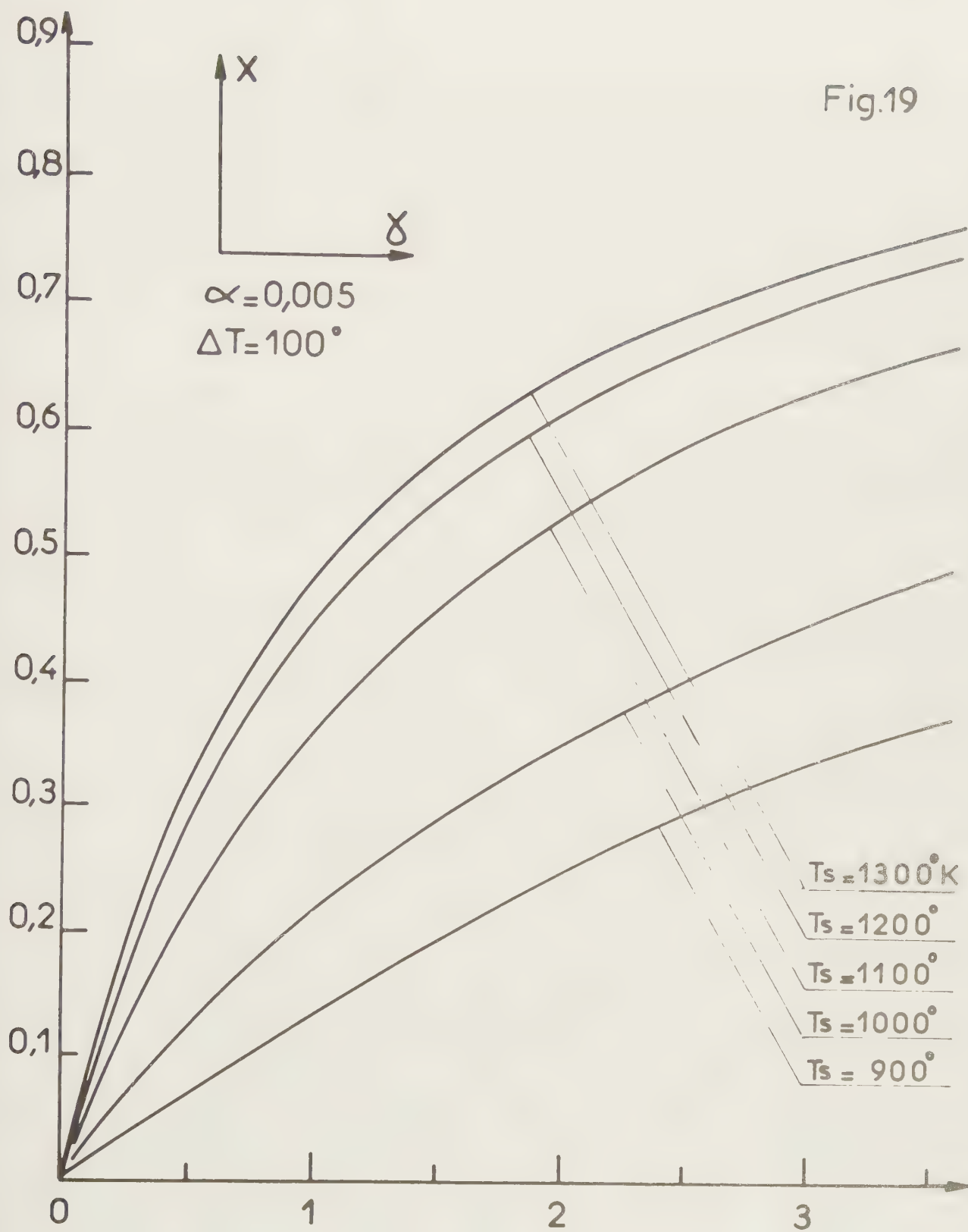
6 - Résultats expérimentaux

Le transport et l'épitaxie de composés mixtes $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ ont été réalisés dans le tube réactionnel en Y précédemment décrit en 11.

Le domaine de température exploité s'étend de 1000°K à 1300°K , limite supérieure imposée par les possibilités du four employé. Le transport à basse température ne présente aucun intérêt, la quantité de mixte déposé étant trop faible pour permettre une analyse. Les spectres de rayons X effectués ont montré qu'une différence de température $\Delta T = TS - TD$ d'environ 100° permet d'obtenir un dépôt de bonne cristallinité.

Deux sortes de substrats ont été employés dans cette recherche :

Fig.19



Des plaquettes monocristallines orientées (1,1,1) découpées dans un barreau d'arséniure de gallium de résistivité $\rho = 0,0055 \text{ ohm.cm}$ et des échantillons orientés (100) d'arséniure de gallium semi isolant (ρ supérieur à 10^6 ohms).

L'influence de l'orientation du substrat sur la topographie de la surface du dépôt est mise en évidence par la photographie n° 4 permettant de distinguer les figures de croissance typiques suivant l'orientation (111).

Les débits d'hydrogène introduit dans chacune des branches du tube en Y variaient entre 10 et 60 cm^3/mn suivant le rapport χ désiré, ce qui correspond à des vitesses linéaires, au-dessus des sources de 0,3 à 1,6 cm/s . La durée de la réaction de transport du mixte était généralement limitée à deux heures.

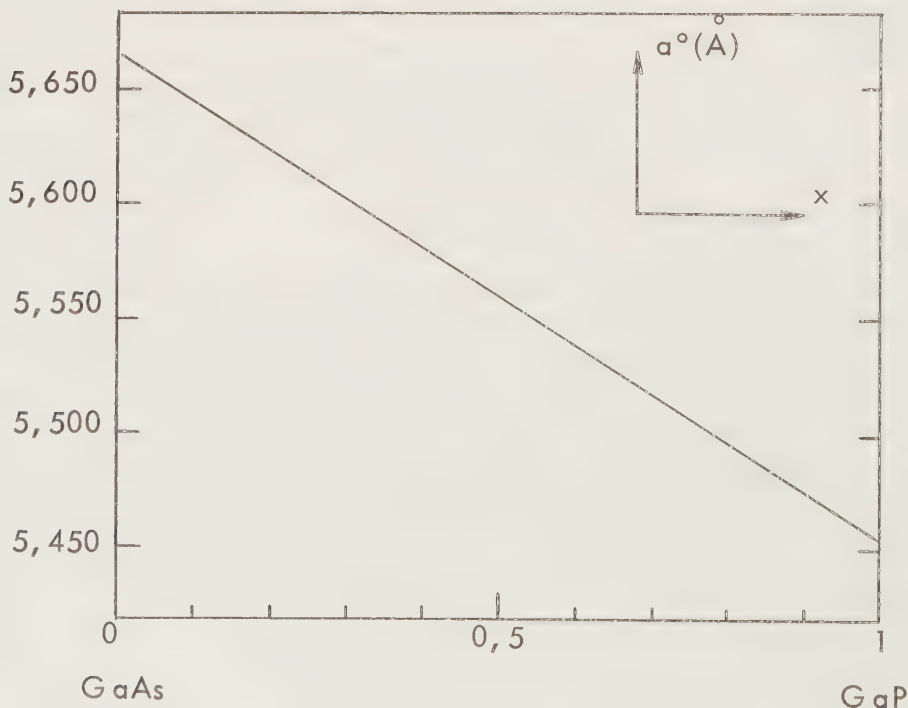
6 a/ Analyse radiocristallographique du dépôt

Lorsqu'un dépôt de $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ est obtenu il est nécessaire de connaître sa composition x afin de confronter les résultats théoriques et expérimentaux. Parmi les méthodes d'analyse possibles nous avons choisi l'analyse radiocristallographique car elle permet d'opérer avec de faibles quantités de produit et donne une bonne précision.

Cette méthode est utilisable puisque la structure blende de ces composés III-V est connue, et que les solutions solides $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ obéissent parfaitement à la loi de VEGARD comme l'ont démontré STRAUMANIS et KRUMME (36).

Connaissant le paramètre a° de la maille d'un mixte on en déduit immédiatement sa composition x , le paramètre variant linéairement avec la composition.

La droite de VEGARD du système GaP-GaAs est tracée sur la figure 20.



Le dépôt récupéré par grattage de la surface est broyé dans un mortier en agate puis analysé par la méthode des poudres Debye-Scherrer. La plus grande difficulté réside dans la récupération du dépôt sur le substrat de GaAs : la poudre obtenue contient presque toujours, en plus du mixte, de l'arséniure de gallium arraché à la plaquette monocristalline. Pour obtenir une plus grande précision dans la détermination du paramètre de la maille nous avons travaillé avec une radiation X de grande longueur d'onde, donnant un large étalement du spectre. A la raie $K\alpha$ du cuivre nous avons préféré la raie $K\alpha$ du chrome, de longueur d'onde égale à 2,2909 Å.

Les dépôts obtenus présentent généralement un haut degré d'homogénéité comme le révèle la finesse des raies de diffraction.

Dans la méthode des poudres on démontre (37) que les erreurs systématiques physiques et géométriques sont minimales lorsque l'angle de réflexion de BRAGG θ est maximum, et s'annulent pour $\theta = 90^\circ$. Nous avons utilisé l'extrapolation graphique de TAYLOR et SINCLAIR et de NELSON et RILEY dans laquelle le paramètre de la maille a° est une fonction linéaire du facteur suivant

$$1/2 \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$$

Ce procédé permet de déterminer la valeur du paramètre a° à une précision de 0,002 Å ce qui entraîne une erreur sur la composition du mixte $= x \pm 0,005$.

6 b/ Vérification expérimentale des courbes théoriques.

Nous avons mené une étude systématique du dépôt des composés mixtes $\text{GaP}_x\text{As}_{(1-x)}$ en fonction des différents paramètres déjà cités.

La variation de la composition du mixte en fonction de la température des sources (figure 21) a été particulièrement étudiée pour des concentrations en iode $\alpha = 0,005$ et des débits d'hydrogène égaux sur chaque source et un ΔT de 100° .

L'influence du rapport γ des débits (figure 22a) et des concentrations relatives en iode au-dessus de chaque source (figure 22b) a également fait l'objet d'une étude expérimentale.

La figure 23a montre que la composition x ne dépend pratiquement pas de la température TD du dépôt, toutes les autres variables du système étant fixées, en particulier la température des sources TS.

Pour des concentrations en iode α variables, mais identiques sur chaque source, le pourcentage en GaP de la solution solide diminue lorsque α augmente (figure 23b).

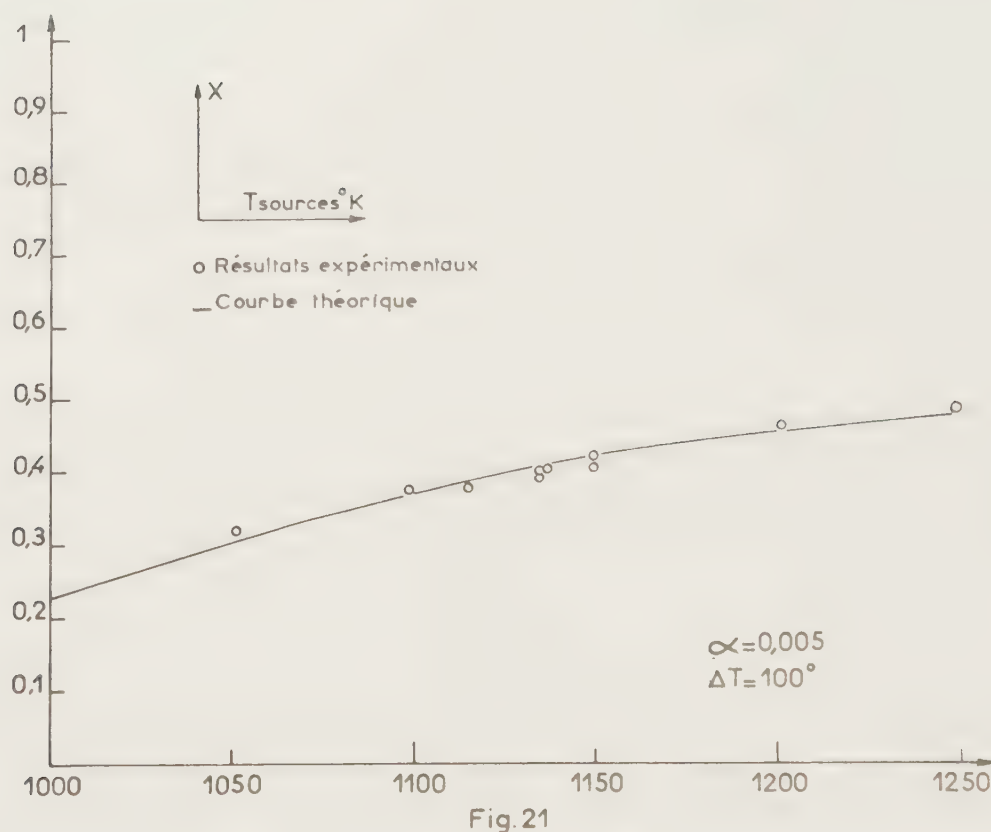
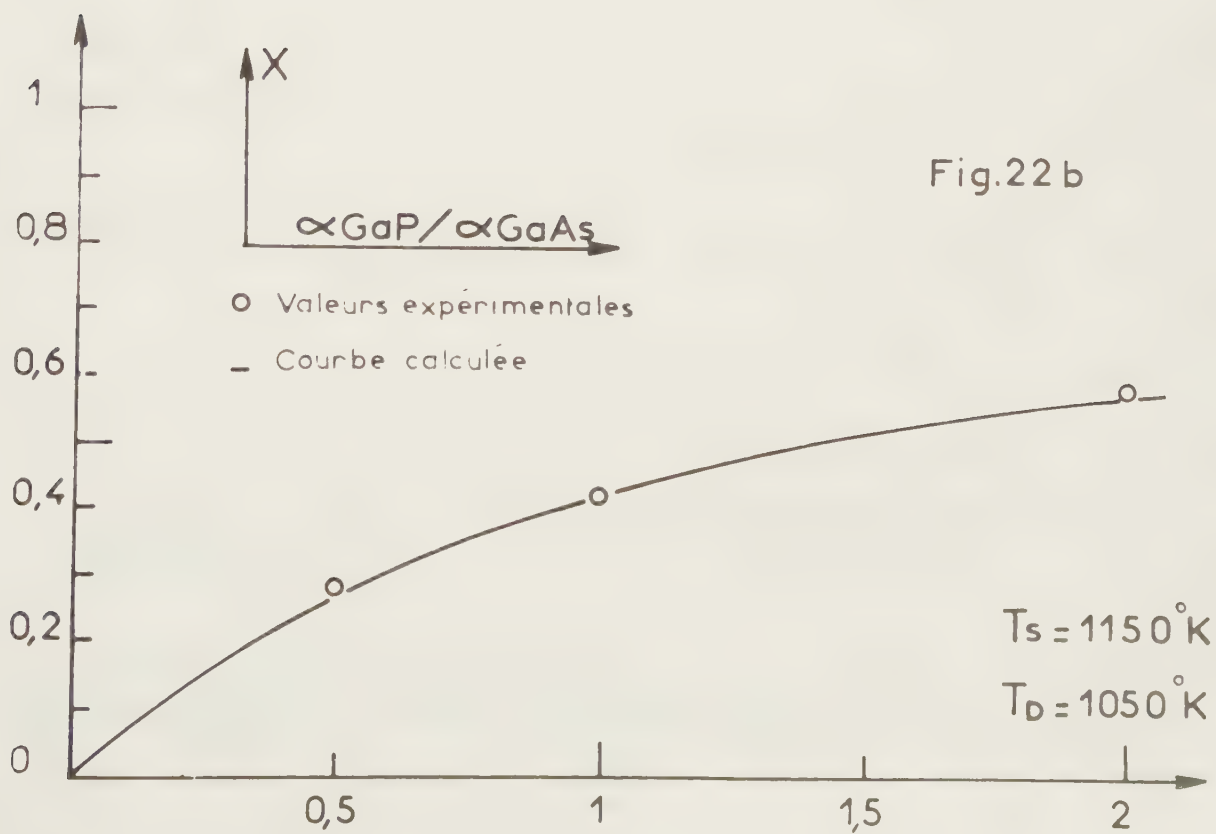
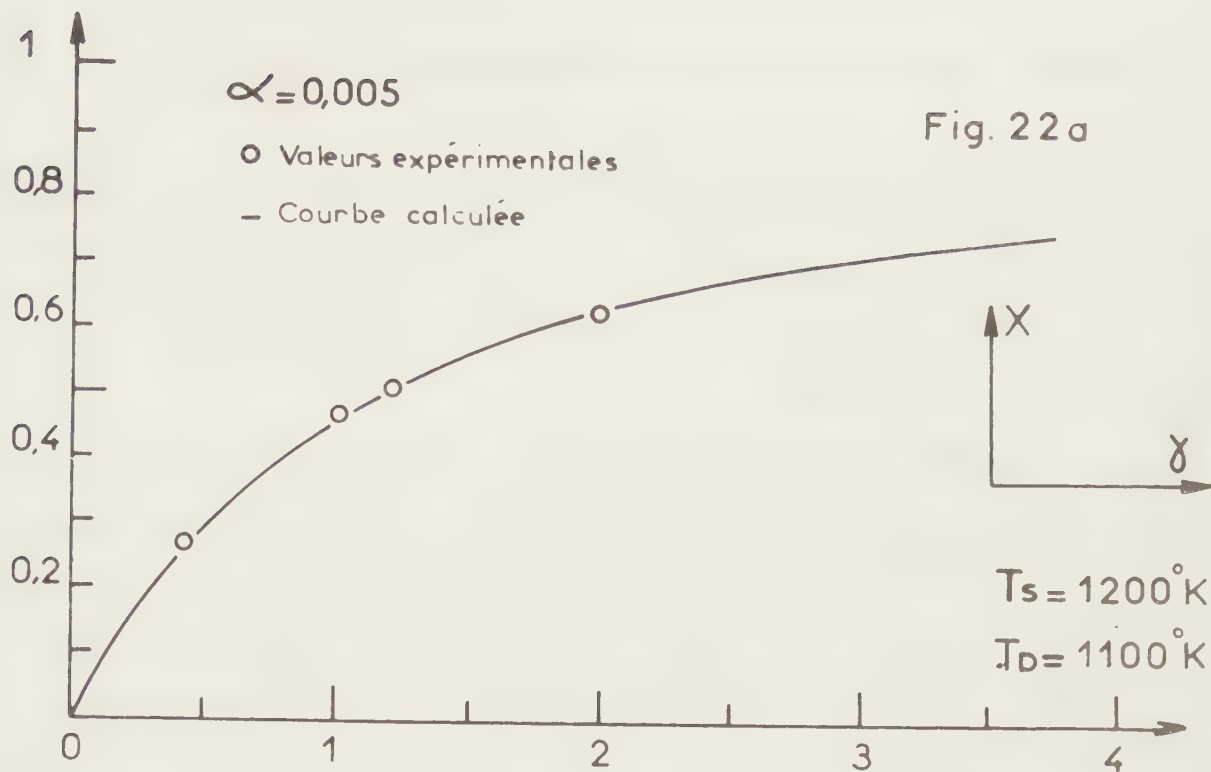


Fig. 21

Sur toutes les figures citées nous avons porté outre les points expérimentaux, les courbes théoriques représentant les variations de la fonction étudiée dans des conditions identiques à celles de l'expérience.

On ne peut que constater la validité des prévisions théoriques sur la composition du mixte déposé, devant le parfait accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées.

De plus, ce bon accord est une excellente justification des précédentes études sur les différents équilibres solide-gaz intervenant dans la réaction de transport.



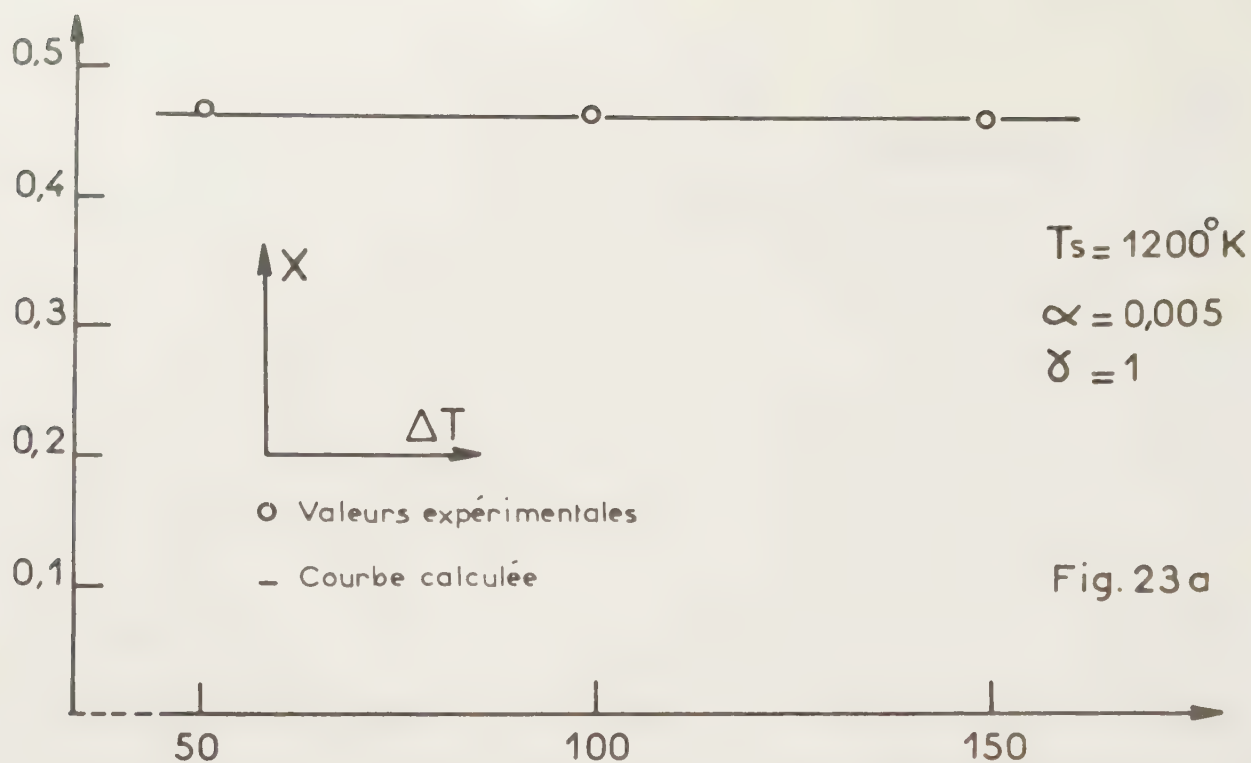


Fig. 23a

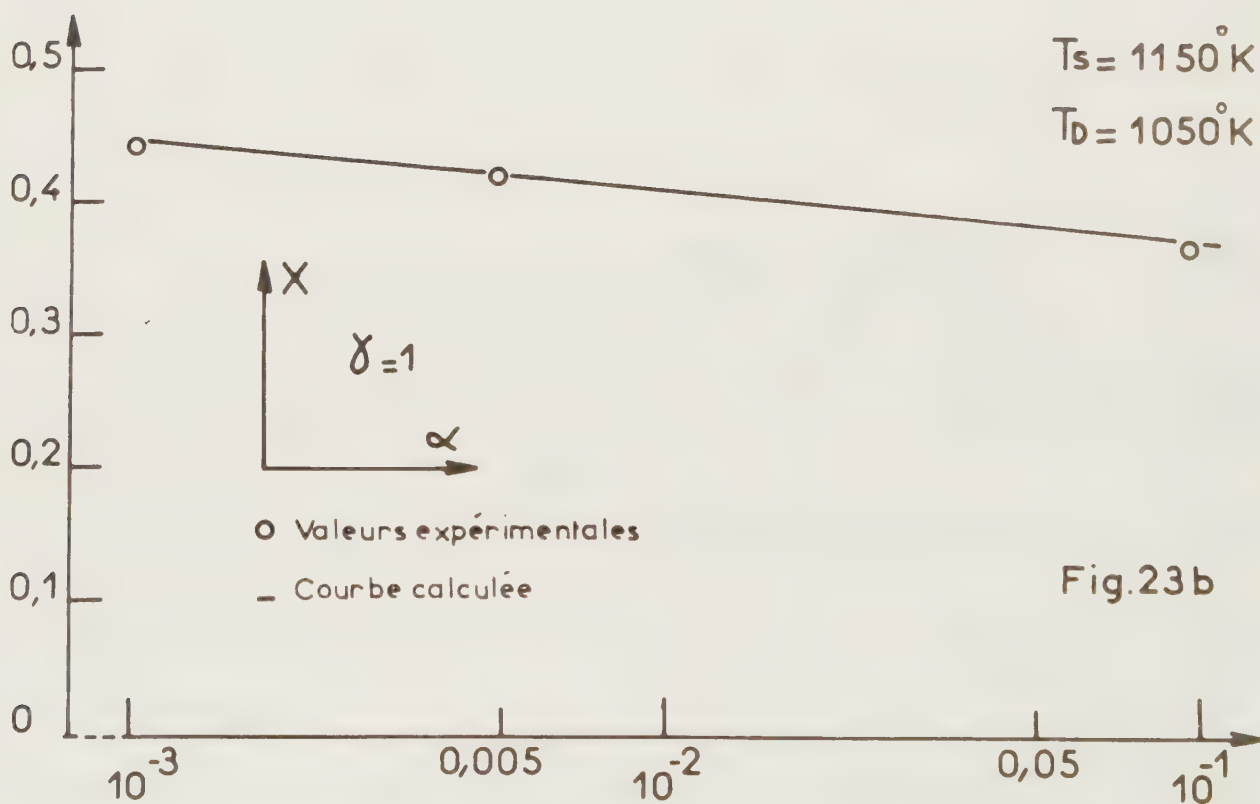


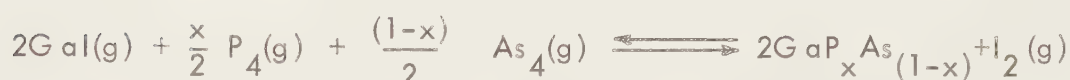
Fig. 23b

NOTE SUR UNE AUTRE HYPOTHESE THERMODYNAMIQUE

Description d'une méthode générale d'étude du bilan matériel
du transport donnant la composition des mixtes déposés :

1 - Autre hypothèse thermodynamique

L'équation (IV-1)



nous a été imposée par les résultats expérimentaux. Thermodynamiquement il est étonnant d'écrire que la composition de la phase vapeur en équilibre au dessus d'une solution solide est la même que la composition de celle-ci.

Cette réaction d'équilibre devrait normalement être remplacée par les deux équations suivantes



où (s.s.) indique qu'il y a formation d'une solution solide. Ceci donnerait les constantes d'équilibre

$$K_i = \frac{p_{I_2} \cdot (a_{GaP})^2}{(p_{GaI})^2 \cdot (p_{P_4})^{1/2}} \quad \text{et} \quad K_j = \frac{p_{I_2} \cdot (a_{GaAs})^2}{(p_{GaI})^2 \cdot (p_{As_4})^{1/2}}$$

où a_{GaP} et a_{GaAs} sont les activités de GaP et GaAs dans la solution solide.

Nous avons exploité ce modèle thermodynamique en l'appliquant à l'étude de l'équilibre en phase vapeur au dessus de $GaP_xAs_{(1-x)}$. La résolution a été faite par la méthode classique de traitement des solutions liquides.

A partir des données de pressions partielles obtenues, nous avons calculé la composition théorique, x , du mixte déposé, en utilisant l'équation générale (IV-24) du bilan matériel de la réaction de transport.

2 - Méthode générale d'étude du bilan matériel

2 a/ Principe

La résolution du problème consiste à rechercher quel est le mixte de composition x dont les pressions partielles satisfont l'équation (IV-24), les conditions aux sources étant fixées.

On peut alors écrire cette équation sous la forme

$$x = f(x)$$

La solution de cette équation a été calculée sur ordinateur I.B.M. 360-40 par une méthode s'apparentant à la résolution graphique qui consiste à rechercher l'abscisse de l'intersection des fonctions :

$$y = f(x)$$

$$y = x$$

Toutes les conditions de la réaction de transport étant fixées, c'est à dire les différentes variables indépendantes aux sources et au dépôt, nous calculerons la valeur numérique de la fonction $y = f(x)$, à partir des données des pressions partielles aux sources et des pressions partielles des espèces en équilibre au dépôt, en faisant varier la composition x du mixte supposé déposé.

2 b/ Résolution numérique sur ordinateur

I.B.M. 360-40

La figure 24 représente un exemple des variations des fonctions $y = f(x)$ et $y = x$.

L'abscisse du point M, solution du problème est calculée par la méthode de dicotomie dont nous rappelons le principe :

soit

$$x_{\text{maximum}} = 1$$

$$x_{\text{minimum}} = 0$$

et

$$x_1 = \frac{x_{\text{maximum}} + x_{\text{minimum}}}{2}$$

A partir de cette valeur de x_1 , on calcule les pressions partielles au-dessus du mixte $G a P_{x_1}^{As} (1-x_1)$ puis la valeur correspondante $y_1 = f(x_1)$

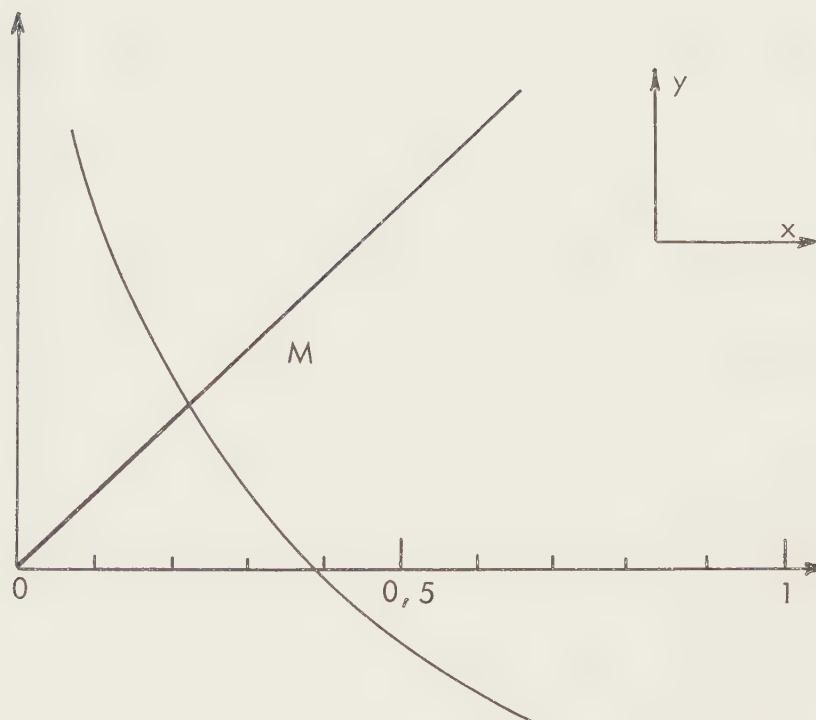


Figure 24

Si

$y_1 - x_1$ est positif, x_1 devient x minimum

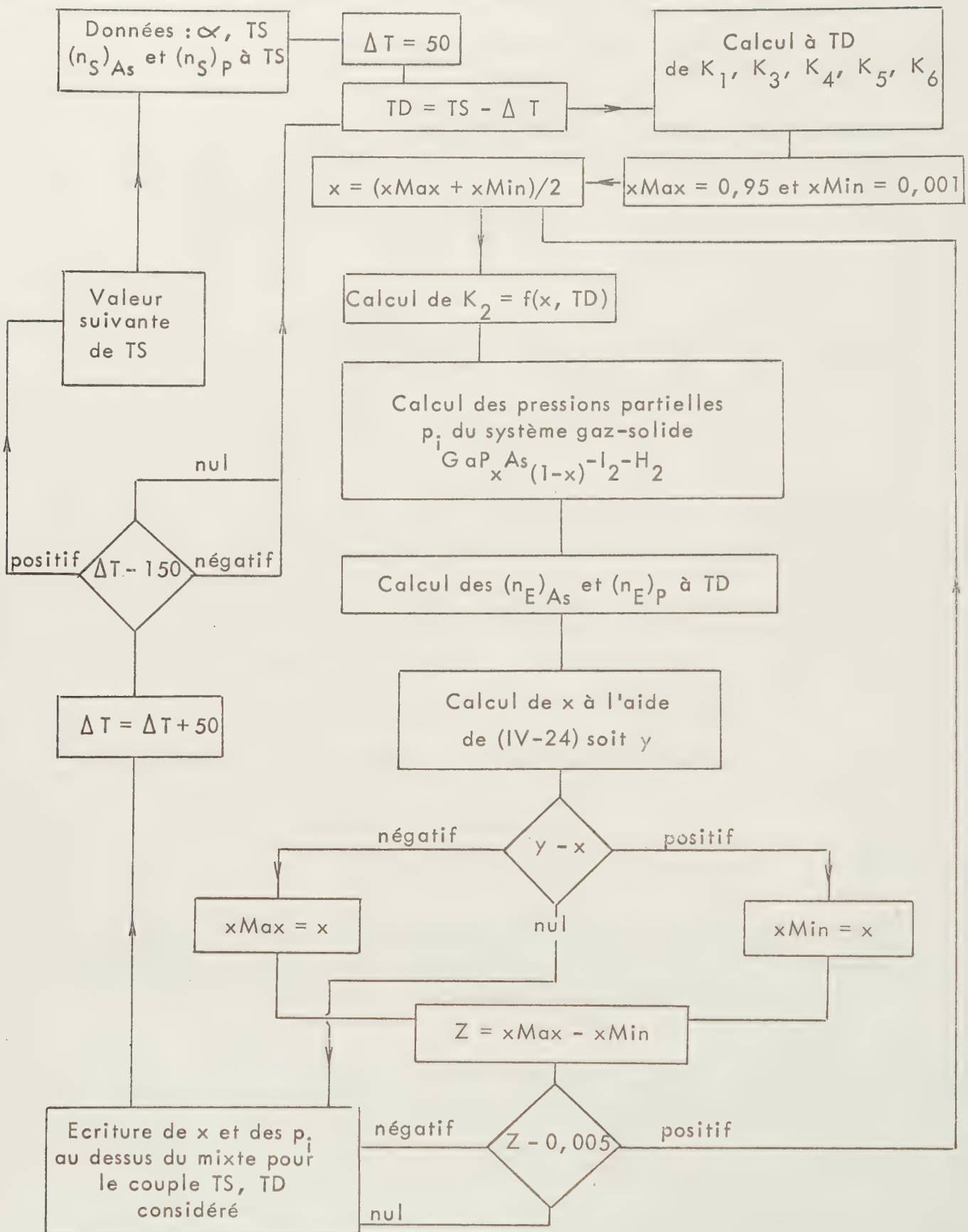
$y_1 - x_1$ est négatif, x_1 devient x maximum

L'ordinateur recommence le cycle de calcul avec la nouvelle valeur :

$$x_2 = \frac{x \text{ maximum} + x \text{ minimum}}{2}$$

Cette opération séquentielle se reproduit jusqu'à ce que la dernière différence ($x \text{ maximum} - x \text{ minimum}$) soit inférieure à la précision demandée. Nous avons effectué la programmation en langage FORTRAN IV niveau E et l'organigramme est donné dans la figure 25.

ORGANIGRAMME - Figure 25



3 - Conclusion

Les résultats obtenus en utilisant cette hypothèse thermodynamique classique ne correspondaient pas à la réalité expérimentale.

Nous avons donc, comme nous l'avons indiqué, utilisé l'équation (IV-1) et l'hypothèse de travail qui en résultait.

Cependant le programme de calcul de la composition x du mixte déposé ayant déjà été établi par la méthode générale du bilan matériel du transport nous l'avons conservé et appliqué sans y introduire la simplification déjà citée (équation IV-25). Evidemment ce calcul donne une composition x du dépôt égale à celle de la phase vapeur provenant des sources, x_0 .

V - CONCLUSION GENERALE

Ce travail, effectué en équipe, avait pour objectif l'étude du transport en phase vapeur du composé mixte $\text{GaPxAs}_{(1-x)}$ par réaction chimique avec l'iode, à partir de deux sources indépendantes d'arséniure et de phosphure de gallium.

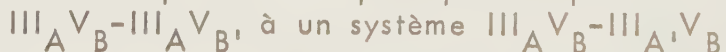
Le modèle thermodynamique établi comprend deux parties, l'une concerne les équilibres solide-gaz se produisant dans les zones sources et dépôts, au-dessus de GaAs , de GaP et du mixte $\text{GaPxAs}_{(1-x)}$, l'autre se résume en une relation, du type bilan matériel, qui donne la composition du mixte déposé en fonction des différents paramètres régissant la réaction de transport. L'excellent accord entre les résultats et les prévisions théoriques justifie, a posteriori, le choix du modèle.

La thermodynamique permet donc de définir et de relier les grandeurs intensives ; elle se prête aussi au calcul des quantités théoriques de mixte déposé mais ceci présente moins d'intérêt. Comme nous l'avons démontré dans l'étude de l'évaporation de GaAs et GaP , ces grandeurs extensives dépendent essentiellement des caractéristiques techniques de l'appareil (forme et surface des nacelles et du substrat, efficacité du contact solide-gaz, vitesse linéaire du courant gazeux...).

Ce modèle thermodynamique s'étant révélé satisfaisant dans l'étude du système GaAs-GaP nous avons voulu tenter de le généraliser aux autres binaires des composés III-V. Son application directe au mixte GaAs-InAs a donné des résultats peu encourageants. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce désaccord.

La première est que la différence entre les deux systèmes est principalement due à l'existence d'une tension de dissociation non négligeable de l'arséniure d'indium.

La seconde est que l'on ne peut pas comparer un système :



En fait, rien ne peut être dit a priori, mais le problème choisi, qui l'avait été pour des raisons de commodité (données thermodynamiques à peu près connues et matériaux disponibles) n'était pas celui d'une étude systématique.

Il faut d'abord compliquer au minimum le problème précédent ce qui sera fait au mieux en étudiant le système :



Le seul problème supplémentaire est alors celui de la tension de décomposition de InAs (le chauffage de InAs solide donne en effet une phase liquide) et l'on pourra préparer une méthode générale pour ces mixtes.

Ce problème résolu, on pourra s'attaquer aux systèmes où l'élément III n'est plus élément commun. Il sera alors possible d'étudier le mixte :



et de résoudre le problème général de ces mixtes.

Il y a cependant, sous-jacentes à tout ceci, deux autres réalités, l'une théorique, l'autre expérimentale.

La première est que l'équation de dépôt de $\text{GaPxAs}_{(1-x)}$ n'est pas celle que fait attendre la thermodynamique des solutions (mobiles). En toute rigueur, il s'agirait donc de savoir expérimentalement si les solutions liquides de mixtes III-V y obéissent encore ou obéissent aux lois les plus rigoureuses ; ce qui pourrait être fait sur la solution liquide :



La seconde a trait au problème quantitatif des masses "évaporées" et déposées, en dehors de leurs stoechiométries. Ceci est lié à la géométrie des appareils. En fait les méthodes utilisées sont voisines des méthodes de mesure de tension de vapeur par "transpiration". On doit donc envisager de plus près le problème des formes des réacteurs.

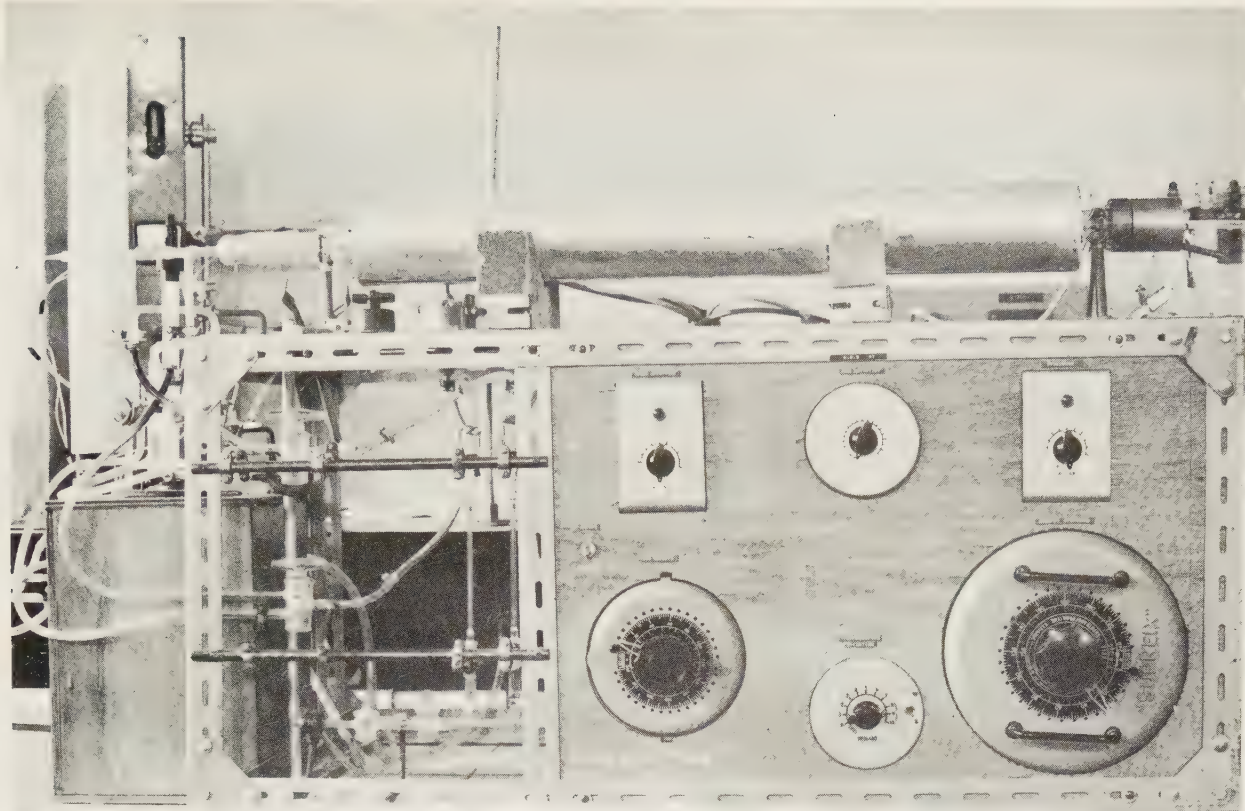
Le problème chimique de la formation des dépôts épitactiques peut aussi être considérablement généralisé à partir de l'étude qui vient d'être faite. Quoique ceci n'ait pu être fait dans ce travail, on peut maintenant systématiser les méthodes de préparation des mixtes $\text{GaPxAs}_{(1-x)}$ car les calculs faits pour des dépôts :

à partir de sources GaP et GaAs + I_2 (+ H_2) peuvent aussi être faits sans difficultés.

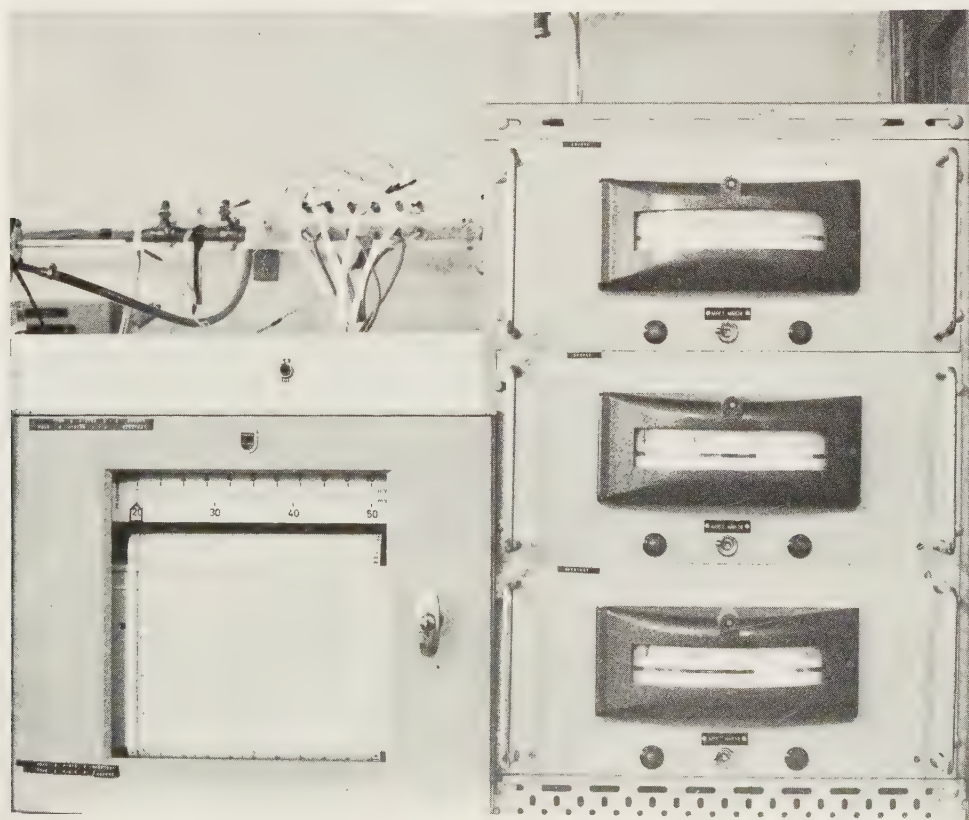
- 1) Pour n'importe quel halogène avec les mêmes sources
- 2) Pour des sources Ga, As et P séparées, sur lesquelles on introduit des mélanges ($\text{H}_2 + \text{X}_2$)
- 3) Pour une source Ga balayée par un mélange contenant ($\text{H}_2 + \text{X}_2$) et des sources séparées AsX_3 et PX_3 ...

Ceci ne relève plus que du calcul et de quelques expériences "tests"

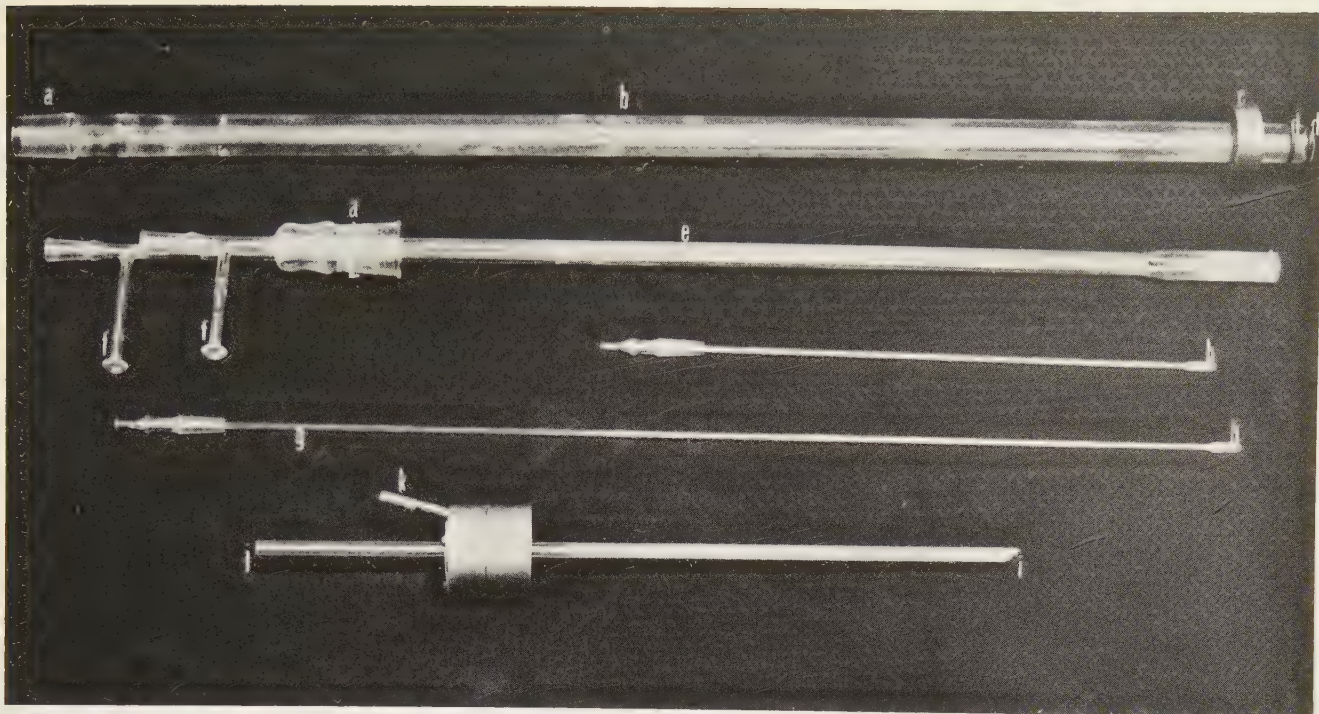
En résumé par ses résultats expérimentaux, ce travail montre que le calcul a priori des dépôts est possible dans de nombreux cas.



Vue d'ensemble du four.

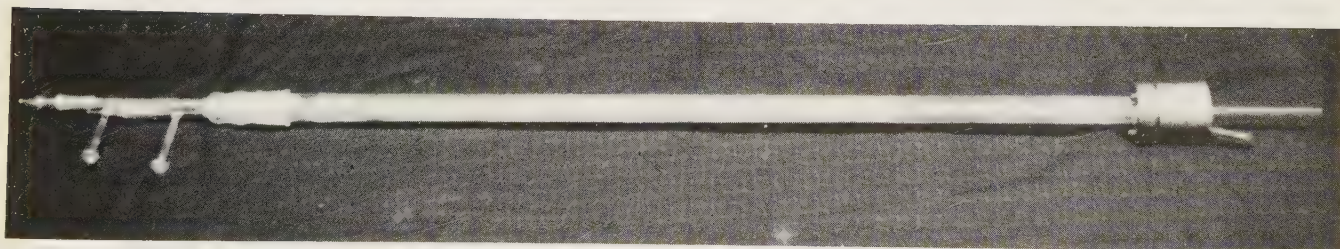


Bloc de régulation et d'enregistrement de température.



TUBE EN Y

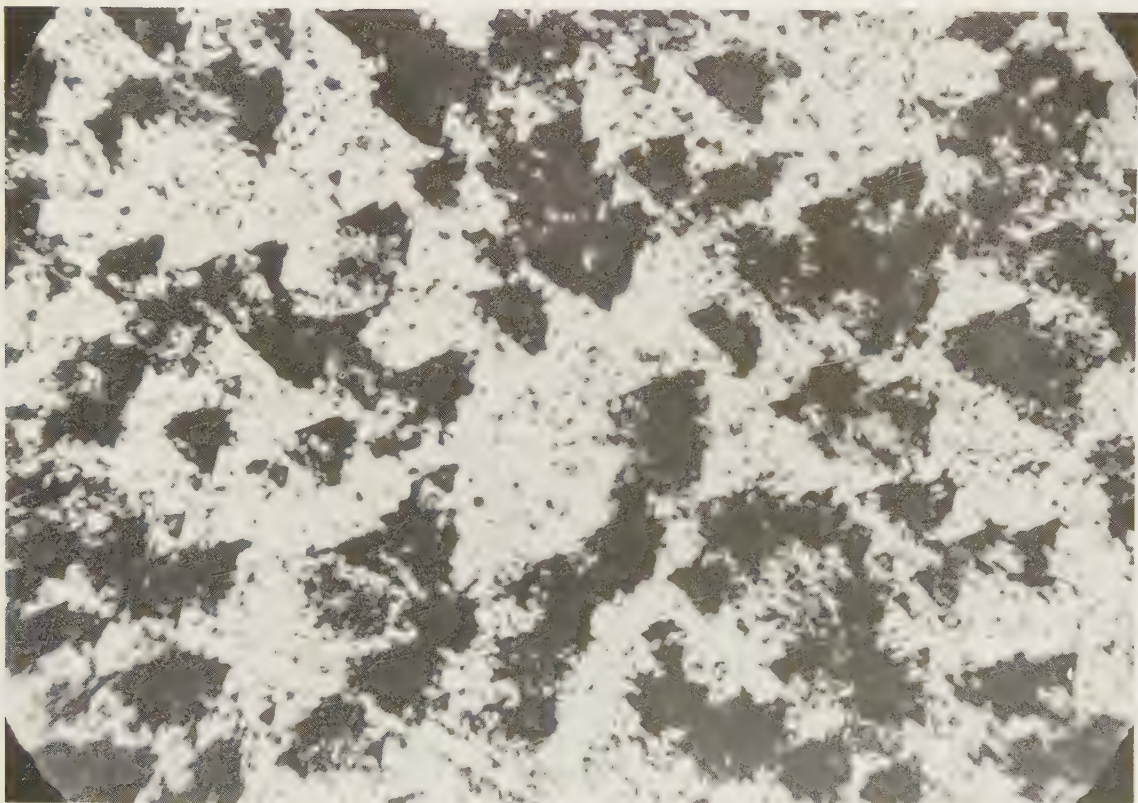
- | | | | | |
|---------------|------------------|--------------------|-------------------|-----------------|
| a Rodage | b Tube principal | c Bague de serrage | d Joints toriques | e Tubes sources |
| f $H_2 + I_2$ | g Gaine T.C. | h Nacelle | i Porte-substrat | j Gaine T.C. |
| k Evacuation | | | | |



TUBE EN Y ASSEMBLAGE



Photographie n° 3



Photographie n° 4

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A.N. BLUM, N.P. MOKROWSKI et A.R. REGEL
Seventh all union Conference on the properties of Semiconductors
Kiev (1950)
(C. HILSUM et A.C. ROSE-INNES "Semiconducting III-V
compounds"
Pergamon press. page 1 (1961))
- (2) - N.A. GORYUNOVA et A.P. OBUKHOV
Seventh all union Conference on the properties of Semiconductors
Kiev (1950)
(C. HILSUM et A.C. ROSE-INNES" Semiconducting III-V compound
Pergamon press. page 2 (1961))
- (3) - H. WELKER
Z. Naturforsch, 11, 744 (1952)
- (4) - T. OKADA, T. KANO et S. KIKUCHI
Japan. J. Appl. Phys., 2, 780 (1963)
- (5) - R.R. FERGUSON et T. GABOR
J. Electrochem. Soc., 111, 585 (1964)
- (6) - V.J. SILVESTRI et V.J. LYONS
J. Electrochem. Soc., 109, 963 (1962)
- (7) - G.R. ANTELL et D. EFFER
J. Electrochem. Soc., 106, 509 (1959)
- (8) - G.E. GOTTLIEB et J.F. CORBOY
R.C.A. Review, XXIV, 586 (1963)
- (9) - P.H. ROBINSON
R.C.A. Review, XXIV, 574 (1963)
- (10) - R. MOEST et B. SHUPP
J. Electrochem. Soc., 109, 1061 (1962)
- (11) - D.T.J. HURLE et J.B. MULLIN
J. Phys. Chem. Solids, Sup. n°1, 241 (1967)
- (12) - R.L. NEWMAN et N. GOLDSMITH
J. Electrochem. Soc., 108, 1127 (1961)
- (13) - F.V. WILLIAMS et R.A. RUERWEIN
J. Electrochem. Soc., 108, 177C (1961)
- (14) - G. HELLBARDT
J. Electrochem. Soc., 112, 443 (1965)

- (15) - D. EFFER
J. Electrochem. Soc., 112, 1020 (1965)
- (16) - R.E. EWING et P.E. GREENE
J. Electrochem. Soc., 111, 1266 (1964)
- (17) - C.J. FROSCH
J. Electrochem. Soc., 111, 180 (1964)
- (18) - N. GOLDSMITH et OSMINSKY
R.C.A. Review, XXIV, 546 (1963)
- (19) - M. RUBINSTEIN et R. MEYER
J. Electrochem. Soc., 113, 365 (1966)
- (20) - J.R. KNIGH, D. EFFER et P.R. EVANS
Solid State Electronics, 8, 178, (1965)
- (21) - E.W. MEHAL et G.R. CRONIN
J. Electrochem. Technol., 4, 540 (1966)
- (22) - J.J. TIETJEN et J.A. AMICK
J. Electrochem. Soc., 113, 724 (1966)
- (23) - PASCAL
"Nouveau traité de Chimie Minérale" Tome XVI p 458.
- (24) - C.E.E. STEWART
Solid State Electronics, 10, 1199 (1967)
- (25) - J.L. RICHARDS
J. Appl. Phys., 31, 600 (1960)
- (26) - K.H.A. MAGOMEDOV et N.N. SHEFTAL
Soviet Phys. Crystallography, 9, 756 (1965)
- (27) - K. TAMARU
J. Phys. Chem., 59, 777 (1955)
- (28) - H. SEKI et H. ARAKI
Japan J. Appl. Phys. 6, 1414 (1967)
- (29) - W.D. JOHNSTON
J. Electrochem. Soc., 110, 117 (1963)
- (30) - C.D. THURMOND
J. Phys. Chem. Solids, 26, 785 (1965)
- (31) - Th. RENNER
Solid State Electronics, 1, 39 (1960)

- (32) - WILLARDSON et GOERING
"Preparation of III-V compounds vol I" RHEINOLD, Publish Co
(1962)
- (33) - R.L. POTTER et V.N. DISTEFANO
J. Phys. Chem., 65, 849 (1961)
- (34) - G.S. KAMATH et D. BOWMAN
J. Electrochem. Soc., 114, 192 (1967)
- (35) - S.W. ING et Jr, et H.T. MIDEN
J. Electrochem. Soc., 109, 995 (1962)
- (36) - M.E. STRAUMANIS et J.P. KRUMME
J. Electrochem. Soc., 114, 641 (1967)
- (37) - AZAROFF et BUERGER
"The powder method in X ray crystallography" Mc GRAW-HILL BOOK
COMPANY Inc. (1958)
- (38) - J.P. OURADOU
Thèse (Montpellier, 1969)

TABLE DES MATIERES

GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS III-V

I - INTRODUCTION GENERALE

1 - Réactions de transport en phase vapeur

1.a/ Généralités

1.b/ But de ce travail

1.c/ Principe de la réaction de transport en phase vapeur
dans le système composé III-V-I₂-H₂

II - APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

1 - Appareillage

1.a/ Four et régulation des températures

1.b/ Le circuit gazeux

1.c/ Tubes réactionnels et contrôle des températures

1.d/ Mesures des températures

2 - Les produits utilisés

2.a/ Les sources

2.b/ Les substrats

3 - Processus expérimental

3.a/ Préparation du tube réactionnel

3.b/ Montage

3.c/ Technique opératoire

III - THERMODYNAMIQUE DU TRANSPORT EN PHASE VAPEUR DU PHOSPHURE DE GALLIUM DANS LE SYSTEME GaP-I₂-H₂

1 - Introduction

2 - Thermodynamique de l'équilibre au-dessus du phosphure de gallium

2.a/ Préliminaires	
2.b/ Mise en équation et résolution	19
2.c/ Données thermochimiques	24
2.d/ Résultats théoriques	27
3 - Transport et dépôt	29
4 - Vérification expérimentale	31
5 - Conclusion	32
IV - ETUDE DU PHENOMENE DE TRANSPORT EN PHASE VAPEUR DU COMPOSE MIXTE GaP_xAs_{1-x}	
1 - Introduction	34
2 - Généralités	
2.a/ Définition quantitative de chacun des équilibres	35
2.b/ Influence des débits du mélange de gaz initial au-dessus des sources de GaAs et de GaP	36
3 - Thermodynamique du phénomène de dépôt du mixte et détermination théorique de sa composition	37
3.a/ Thermodynamique	
3.b/ Bilan matériel et détermination de la composition du mixte déposé	39
3.c/ Bilan matériel du dépôt dans la thermodynamique actuelle de GaP_xAs_{1-x}	40
4 - Résolution mathématique	41
5 - Résultats théoriques	42
6 - Résultats expérimentaux	46
6.a/ Analyse radiocristallographique du dépôt	48
6.b/ Vérification expérimentale des courbes théoriques	49
NOTE : 1 - Autre hypothèse thermodynamique	53
2 - Méthode générale d'étude du bilan matériel	54
3 - Conclusion	57
V - CONCLUSION	58
PHOTOGRAPHIES	
BIBLIOGRAPHIE	

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LE CALCUL ANALOGIQUE EN CHIMIE ET EN GENIE CHIMIQUE

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

A. CASADEVALL.

